

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXXVII.

I. Ueber die Spectra einiger Gase bei hohem Drucke; von A. Wüllner.

Fortsetzung aus Bd. CXXXV, S. 497.

Auszüglich vorgetragen in der allgemeinen Sitzung der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde am 11. März 1869.

15.

In meiner Mittheilung über die Spectra einiger Gase in Geissler'schen Röhren, habe ich die Spectra des Wasserstoffs, des Sauerstoffs und des Stickstoffs beschrieben, welche sich zeigen, wenn der Inductionsstrom des kleinen Ruhmkorff'schen Apparates durch Röhren hindurchgeht, welche diese Gase bei kleinem Drucke enthalten. Die Gränze des Druckes, bei welcher mit den bei jenen Versuchen zu Gebote stehenden Mitteln noch ein so helles Licht erhalten werden konnte, dafs es sich spectral analysiren liefs, war für das Wasserstoffgas 100 Mm., für Sauerstoff 30 Mm. und für Stickstoff 46 Mm. Es war deshalb wünschenswerth mit stärkern Mitteln zu untersuchen, welche Aenderungen die Gasspectra etwa zeigen, wenn man den Inductionsstrom durch immer dichteres Gas hindurchführt. Die Frage erhielt ein noch erhöhtes Interesse seit den schönen Versuchen des Herrn Frankland ¹⁾, nach welchen eine Wasserstoffflamme in Sauerstoff von hohem Drucke brennend mit hellem Lichte leuchtet und ein ganz continuirliches Spectrum liefert, wie die festen Körper. Ich habe deshalb, als ich in diesem Winter in den Besitz eines grossen Ruhmkorff'schen Inductionsapparates kam, in Ge-

1) Frankland, Liebig's Annalen Supplementheft December 1868.

meinschaft mit Herrn Dr. Bettendorff die Versuche über die Spectra der erwähnten drei Gase nach der angegebenen Richtung fortgesetzt, und die Spectra der Gase bis zu der Dichtigkeit beobachtet, welche dem Inductionstrome noch den Durchschnitt verstattete.

Um den Gasdruck zwischen weiten Gränzen variiren zu können, war die Geißler'sche Röhre, welche im wesentlichen dieselbe Einrichtung hatte, wie die zu den frühern Versuchen benutzte, auf den kürzern Schenkel einer Uförmig gebogenen Röhre gesetzt, deren langer Schenkel etwa 2,5 Meter lang war. In der Biegung des Uförmigen Rohres war ein Glashahn, der gestattete das Quecksilber der Röhre abzulassen. Die Geißler'sche Röhre hatte 2 Ansatzrohre, die mit einem Glashahn geschlossen werden konnten. Das untere Rohr befand sich etwa 770 Mm. über der Biegung des U-Rohrs angeschmolzen, es wurde nach Einschalten eines Rohres, welches mit wasserfreier Phosphorsäure gefüllt war, und eines mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Kugelapparates mit den die zu untersuchenden Gase enthaltenden Gasometern verbunden. Die an dem obern Ende der Spectralröhre angeschmolzene verschließbare Röhre war mit einer Geißler'schen Luftpumpe in Verbindung, deren Trockenapparate ebenfalls mit wasserfreier Phosphorsäure gefüllt waren. Die Spectralröhre hatte 2 Paare von Elektroden, die Enden des ersten Paares waren 8 Centm. von einander entfernt, die Enden des zweiten Paares reichten bis unmittelbar an den capillaren Theil des Spectralrohres, sie hatten einen Abstand von 16 Mm. Der ganze Apparat war auf einem Stativ befestigt, welches fest mit dem Tische der Luftpumpe verbunden und so aufgestellt wurde, daß der capillare Theil des Spectralrohres sich gerade vor dem Spalt des Spectrometers befand. Um den Apparat vollkommen auszutrocknen, wurde zunächst das U-Rohr bis zur halben Barometerhöhe mit Quecksilber gefüllt, dann das Spectralrohr mit der Geißler'schen Pumpe leer gepumpt und nun mehrfach durch Schwefelsäure und die wasserfreie Phos-

phorsäure getrocknetes Wasserstoffgas in die Röhre eintreten gelassen und wieder ausgepumpt. Schliesslich blieb während 24 Stunden die vollständig leer gepumpte Röhre mit der Phosphorsäure der Geißler'schen Pumpe verbunden. Es zeigte sich dann in der Röhre bei geringem Drucke ein vollständig reines Wasserstoffspectrum; war das erreicht, so wurde die Verbindung der Röhre mit der Geißler'schen Pumpe unterbrochen und nun aus dem Gasometer vorsichtig Gas eintreten gelassen, während der Strom des Ruhmkorff'schen Apparates bei Anwendung des 8 Centm. von einander entfernten Elektrodenpaares durch die Röhre hindurch gesandt wurde. Das Spectrum des Gases wurde dann mit Hülfe des früher benutzten Spectrometers und des in der vorigen Mittheilung (§. 5) erwähnten Flintglasprismas beobachtet. War auf diese Weise der Druck des Gases in dem Apparat bis auf eine Atmosphäre gestiegen, so wurden die Hähne der Ansatzröhren geschlossen und nun der Druck des Gases durch Nachfüllen des Quecksilbers in den langen Schenkel des Uförmigen Rohres weiter gesteigert. Die jedesmaligen Drucke wurden durch Anlegen eines Maßstabes an die Manometerröhren gemessen; man erhielt auf diese Weise hinreichend genaue Resultate, da sich bald zeigte, daß eine Druckänderung von wenigen Millimetern die Erscheinungen nicht ändert.

I. Wasserstoff.

16.

Bei Anwendung des Wasserstoffs zeigten sich bei Drucken, die den früher benutzten gleich waren, die in der vorigen Mittheilung (§. 3 ff.) beschriebenen Erscheinungen; selbst bei einer Steigerung des Druckes bis auf 200 — 400 Mm. zeigten sich das erste Wasserstoffspectrum und außer demselben die Linien $H\alpha$ und $H\beta$, als der Strom des grossen durch 6 Grove'sche Elemente erregten Ruhmkorff'schen Apparates durch die Röhre hindurchgesandt wurde. Bis zu diesen Drucken trat auch keine merkliche Aenderung der Helligkeit ein, bei einem Drucke von 200 Mm.

war die Erscheinung ebenso lichtstark, wie bei dem Drucke von 50 Mm. Von da ab nimmt aber bei weiterer Vermehrung des Druckes die Lichtstärke zunächst ab, und die Schattirungen des ersten Spectrums (§. 2) werden undeutlicher, gleichzeitig verlieren die Linien $H\alpha$ und $H\beta$, letztere zuerst, an Schärfe. Bei einem Gasdrucke von 516 Mm. erscheint das Licht in dem weiten Theile der Röhre als eine karminrothe Funkenlinie mit bläulichem Saume, in der capillaren Röhre bläulich gefärbt. Mit dem Spectrometer sieht man zunächst ein ziemlich helles $H\alpha$, neben demselben ein ganz dunkles Feld, dann vom Orange, etwa der Mitte zwischen $H\alpha$ und D an das erste Wasserstoffspectrum, in dessen grünem Theile die Schattirungen schon sehr verwischt sind. Von dem ersten Spectrum hebt sich $H\beta$ als helle aber an den Rändern bereits verwaschene Linie ab.

Gasdruck 671 Mm. Das Licht in dem capillaren Theile der Röhre nimmt einen röthlichen Ton an, die Helligkeit des Lichtes ist entschieden noch kleiner als bei 516 Mm. $H\alpha$ erscheint schön hell und noch scharf, vom ersten Spectrum ist die orange und gelbe Partie kaum sichtbar, so dafs von $H\alpha$ bis zum beginnenden Grün das Gesichtsfeld fast dunkel erscheint; der grüne Theil des Spectrums ist recht hell, die Schattirungen nicht mehr zu sehen. $H\beta$ ist so vollständig verwaschen, dafs es nicht mehr als helle Linie, sondern als ziemlich breites Helligkeitsmaximum erscheint, welches von der Mitte nach beiden Seiten stetig und ziemlich rasch fällt.

Bei weiterer Zunahme der Dichtigkeit des Gases nimmt die Helligkeit der ganzen Erscheinung wieder zu, ohne in ihrem Charakter sich wesentlich zu ändern; es tritt wieder Orange und Gelb im Spectrum auf, und auch α wird an den Rändern verwaschen.

Druck 776 Mm. Der Strom geht als rothe Funkenlinie mit bläulichem Saume durch das ganze Rohr, die Helligkeit hat bedeutend zugenommen. Im Spectrometer sieht man zunächst ein sehr helles $H\alpha$, welches an den Rändern etwas verwaschen ist, daneben ein ganz dunkles Feld, dann

vom Orange, etwa in der Mitte zwischen $H\alpha$ und D , bis in das Violette, an der Stelle von $H\gamma$ ein continuirliches Spectrum, welches an der Stelle von $H\beta$ ein sehr starkes, nach beiden Seiten rasch abnehmendes Helligkeitsmaximum hat. Die sonst in dem continuirlichen Wasserstoffspectrum vorhandenen Schattirungen lassen sich nicht mit Sicherheit erkennen.

Bis zu einem Drucke von 1400 Mm. zeigt das Spectrum keine wesentliche Aenderung; die Lichtstärke nimmt aber ganz beträchtlich zu. Das Spectrum beginnt immer mit dem an den Rändern immer mehr verwaschenen $H\alpha$; daneben ist ein fast dunkles Feld und dann beginnt etwa $\frac{1}{3}$ des Abstandes von $H\alpha - D$ hinter $H\alpha$ ein continuirliches Spectrum, welches bis wenige Minuten über die Stelle reicht, wo bei geringerem Drucke $H\gamma$ sich befindet. Das Violett ist schön hell, so dafs es das ebenso wie $H\beta$ verbreiterte und verwaschene $H\gamma$ zu sein scheint. Das Spectrum ist immer weitaus am hellsten in der Gegend von $H\beta$, so dafs man die Stelle, wo bei geringerem Drucke $H\beta$ erscheint, noch deutlich erkennen kann. Im übrigen erscheint das Spectrum nicht mehr schattirt, so dafs der Charakter desselben ein ganz anderer ist, als der des ersten Wasserstoffspectrums (§. 2).

Schon bei einem Drucke von 1030 Mm. zeigten sich in dem continuirlichen Spectrum einzelne scharfe helle Linien, besonders im Grün und Blau. Die Bestimmung ihrer Lage ergab indefs, dafs dieselben nicht dem Spectrum des Wasserstoffs angehören, sondern dafs es die hellsten Aluminiumlinien sind, es sind die Linien No. 1, No. 5 und No. 7 des im §. 6 bestimmten zweiten Aluminiumspectrums. Die Linien fanden sich nämlich:

- 1) helle Linie im Grün $62^{\circ} 43'$, im Minimum der Ablenkung
- 2) " " " " $64^{\circ} 23'$, " " " "
- 3) zwei helle Lin. im Blau $65^{\circ} 45'$, " " " "

also fast genau so wie die erwähnten Linien im §. 6.

Mit der weitem Steigerung des Druckes nimmt die Lichtstärke der ganzen Erscheinung zu, der Funke leuchtet

durch das ganze Rohr mit schönem, karminrothem, schwach bläulich gesäumtem Lichte, das Spectrum nimmt immer mehr den Charakter eines gar nicht schattirten continuirlichen an, das sich von dem eines glühenden festen Körpers nur durch anders vertheilte Helligkeit, durch geringere Ausdehnung, und durch die Discontinuität bei $H\alpha$ unterscheidet. Indefs auch diese fängt schon bei einem Gasdrucke von 1703 Mm. an sich zu vermindern. Bei diesem Drucke ist $H\alpha$ schon sehr verwaschen, es zeigt sich als ein mehrere Minuten breites Band, an dessen Rändern die Lichtstärke rasch abnimmt. Das vorhin erwähnte dunkle Feld zwischen $H\alpha$ und Orange leuchtet schon mit schwachem rothen Licht, die Helligkeit im Orange ist indes noch beträchtlich grösser. Der grüne Theil des Spectrums leuchtet sehr hell, die Helligkeit nimmt anfangs langsamer, dann rascher bis zur Stelle $H\beta$ zu, wo die Helligkeit des Spectrums am grössten ist, so daß diese Stelle fast weifs erscheint. Nach der blauen Seite nimmt die Helligkeit rasch ab, indes ist Blau und Violett sehr schön, am schönsten in der Gegend von $H\gamma$, so daß gegenüber der Erscheinung bei geringerem Drucke $H\gamma$ wieder aufzutreten scheint, aber verwaschen und verbreitert wie $H\beta$. Die Gränze des Spectrums geht deshalb etwas über die Stelle von $H\gamma$ hinaus.

Durch noch weitere Vermehrung des Druckes liefs sich eine wesentlich weitere Annäherung an ein continuirliches Spectrum nicht erzielen, selbst bei dem durch die Dimensionen des Apparates bedingten höchsten Drucke von 2240 Mm., also fast 3 Atmosphären, blieb $H\alpha$ noch immer in ähnlicher Weise bestehen; die Verwaschung desselben an den Rändern war aber doch so beträchtlich vorgeschritten, daß man bei noch weiterer Druckvermehrung erwarten kann, $H\alpha$ ebenso verschwinden zu sehen wie $H\beta$ - und $H\gamma$ schon bei geringern Drucken verschwinden. Von $H\alpha$ abgesehen, war indes bei diesem Drucke das Spectrum schon ein ganz continuirliches, ohne jegliche Schattirung, welches sich von dem eines glühenden festen Körpers nur durch etwas anders vertheilte Helligkeit und die engern Gränzen

unterscheidet. Das continuirliche Licht beginnt unmittelbar neben $H\alpha$, und das rothe vorher dunkle Feld ist jetzt so stark beleuchtet, daß bei Abblendung von $H\alpha$ keine bedeutende Intensitätssteigerung im Orange mehr zu sehen ist. Die Helligkeit nimmt dann ziemlich stetig im Gelbgrün und Grün zu bis zur Stelle von $H\beta$, bei $H\beta$ ist das Spectrum am hellsten. Hinter $H\beta$ folgt ein sehr helles Blau, dann ein schwächer beleuchtetes Feld und dann ein sehr schönes Violett, mit welchem das Spectrum etwas hinter der Stelle von $H\gamma$ plötzlich schließt. Das Spectrum entspricht also fast genau dem zwischen den Fraunhofer'schen Linien C und G liegenden Theil des Sonnenspectrums, seine Gränzen werden von den verbreiterten äußersten Linien des Plücker'schen Wasserstoffspectrum gebildet.

17.

Die zunehmende Helligkeit bei wachsendem Drucke des Gases bei den beschriebenen Versuchen läßt erkennen, daß mit zunehmender Dichte des Gases von einer gewissen Dichte an die Temperatur der Funkenstrecke zunimmt, somit auch, daß mit steigender Temperatur der Charakter des Wasserstoffspectrums sich immer mehr dem eines continuirlichen nähert. Mit Erzielung einer noch höhern Temperatur konnte man deshalb ein ganz continuirliches Spectrum erwarten. Es wurden dazu die Entladungen einer Leydner Flasche angewandt, durch welche in Folge des plötzlichen Durchtritts großer Elektricitätsmengen in dem Funkenkanal eine viel höhere Temperatur erreicht wird. Zu dem Zwecke wurden die von dem Ruhmkorff'schen Apparate herkommenden Drähte mit den Belegungen einer Leydner Flasche von etwa 80 Quadratzoll innerer Belegung verbunden, und ihre Enden in das zweite Elektrodenpaar, dessen Enden 16 Mm. von einander entfernt waren, eingehängt. Die Beobachtungen wurden dann ganz so angestellt wie bei den vorhin beschriebenen Versuchen; während die Entladungen der Flasche durch die Röhre hindurchgingen, wurde die Dichte des Gases allmählig gesteigert und das Spectrum stets beobachtet.

Bei sehr geringer Dichtigkeit des Gases in der Geissler'schen Röhre ist das Einschalten einer Flasche bekanntlich ohne Einfluss, die Flasche ladet sich nicht und der Strom des Inductionsapparates geht einfach durch die Röhre hindurch. War der Druck des Gases auf 18 Mm. gesteigert, so wurde die Flasche geladen und die Erscheinung ist, je nachdem die Flasche eingeschaltet ist oder nicht, eine andere. Ohne Flasche erhielt man bei diesem Drucke ein sehr schönes erstes Spectrum (§. 2), mit Flasche dagegen das aus $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$ bestehende Spectrum; die Linien waren scharf, nur $H\beta$ und $H\gamma$ wie mit einem Schleier bedeckt. Der Hintergrund, auf dem die Linien erscheinen, ist fast ganz dunkel, nur um D herum ist ein helleres Feld, welches schattirt zu sein scheint, wie die entsprechende Partie des ersten Wasserstoffspectrums (§. 2).

Druck 23 Mm. Das Spectrum besteht aus den 3 Linien $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$. $H\alpha$ ist ganz scharf, $H\beta$ und $H\gamma$ erscheinen an den Rändern schon etwas verwaschen. Der Hintergrund ist fast ganz dunkel, nur von etwas vor D bis $H\beta$ schwach beleuchtet.

Druck 43 Mm. Im Spectrum sind $H\alpha$ noch ganz scharf, $H\beta$ schon mehr und $H\gamma$ noch stärker verwaschen und verbreitert. Der Hintergrund ist neben $H\alpha$ ganz dunkel, dann von der Gränze des ersten Spectrums im Orange bis $H\beta$ schwach gelblich bis grün erleuchtet, von $H\beta$ nach der brechbarern Seite ist das Gesichtsfeld bis zu dem verwaschenen $H\gamma$ ganz dunkel. In dem continuirlich beleuchteten Theile sind die Schattirungen des ersten H -Spectrums nicht zu erkennen.

Bei weiterer Druckzunahme dehnen sich $H\beta$ und $H\gamma$ immer mehr aus, so dass sie bald nur mehr als Helligkeitsmaxima auf einem immer heller werdenden continuirlich beleuchteten Hintergrunde erscheinen, gleichzeitig wird allmählig $H\alpha$ weniger scharf, an den Rändern verwaschen und verbreitert, so dass bei einem Drucke des Gases von 300 Mm. das Spectrum bei Anwendung der Flasche etwa das Aussehen hat, wie ohne Flasche, wenn der Druck des

Gases fast 3 Atmosphären betrug. Auch die Helligkeit des Spectrums ist dann ungefähr die gleiche.

Bei 450 Mm. Gasdruck ist das Spectrum schon ein sehr helles continuirliches, auf welchem nur $H\alpha$ als eine verbreiterte und verwaschene Linie erscheint, und dessen Helligkeitsmaximum an der Stelle von $H\beta$ sich befindet. $H\gamma$ ist so verwaschen, dass an seiner Stelle nicht einmal mehr ein Maximum von Helligkeit sich zeigt, sondern Blau und Violett ein schön leuchtendes continuirliches Feld bilden. Die Gränze des Spectrums an der violetten Seite ist das in die Breite gezogene $H\gamma$, etwa bei $67^\circ 20'$ im Minimum der Ablenkung.

Druck 560 Mm. Das Spectrum ist jetzt ein ganz continuirliches, auch $H\alpha$ ist als Linie nicht mehr zu erkennen, es hat sich in ein breites rothes Feld verwandelt, wie $H\beta$ ohne Flasche bei 3 Atmosphärendruck. Die linke Gränze des Feldes ist etwa bei $61^\circ 8'$, das Maximum bei $61^\circ 22'$ und nach rechts hin geht dasselbe allmählig in Orange über; das Grün ist äusserst brillant und seine Helligkeit überall so gesteigert, dass an der Stelle von $H\beta$ kaum mehr ein Maximum zu erkennen ist.

Mit steigendem Drucke nimmt die Helligkeit des Spectrums an allen Stellen beträchtlich zu, bei 760 Mm. Druck ist an der Stelle von $H\alpha$ nur mehr ein schwaches Maximum vorhanden, und bei 1000 Mm. Druck ist auch dieses kaum mehr zu erkennen. Das Spectrum ist zwischen den Gränzen $61^\circ 8'$ und $67^\circ 20'$, also den etwas verbreiterten $H\alpha$ und $H\gamma$ absolut continuirlich, wie das Spectrum eines festen Körpers mit nur einigermaßen anders vertheilter Helligkeit. Dasselbe zeigt ein erstes Maximum im Roth, ein zweites im Grün, letzteres Maximum ist indess so breit, dass die Stelle von $H\beta$ nicht mehr zu erkennen ist. Die Temperatur der Röhre ist so hoch gesteigert, dass die Natriumlinie als helle Linie auftritt, herrührend von dem aus dem Glase verdampfenden Natrium.

Bei einem Drucke von 1070 Mm. ist die Helligkeit so weit an allen Stellen gesteigert, dass die Maxima immer

weiter zurücktreten, daß die Stellung von $H\alpha$ nur noch eben zu erkennen ist. Die Helligkeit des vom Wasserstoff ausgesandten Lichtes ist so groß, daß die Natriumlinie zuweilen schon als dunkle Linie auftritt; zuweilen erscheint dieselbe noch als schwach helle Linie, zuweilen gar nicht. Bei 1230 Mm. Druck tritt das Maximum bei $H\alpha$ noch weiter zurück, das ganze Spectrum ist wahrhaft blendend, es zeigt die Natriumlinien als schöne dunkle Linien, so daß also auch das Licht des Wasserstoffgases intensiv genug ist, um in einer Atmosphäre von Natriumdampf eine Fraunhofer'sche Linie zu erzeugen, ein Beweis, daß dazu nicht das Licht eines glühenden festen Körpers erforderlich ist.

Die Entladungen der Flasche liefen sich bis zu einem Drucke von 1320 Mm. durch die Röhre hindurchführen, indess erfolgten dieselben dann nur mehr stoßweise. Das Spectrum war bei diesem höchsten Drucke bis auf eine nur sehr wenig größere Helligkeit im Rothen absolut continuirlich, natürlich mit der dunklen Linie D . Die Gränzen desselben bleiben aber ganz die frühern; an der rothen Seite liegt dieselbe nur wenig vor der rothen Linie $H\alpha$, bei $61^\circ 8'$, während $H\alpha$ selbst bei $61^\circ 20'$ liegt; an der violetten Seite findet sich dieselbe bei $67^\circ 20'$, während $H\gamma$ bei $67^\circ 10'$ liegt. Das Wasserstofflicht dehnt sich also bei den höchsten auf diesem Wege erreichbaren Temperaturen nicht merklich über die Gränzen aus, innerhalb derer dasselbe sich sofort zeigt, wenn der Wasserstoff überhaupt beginnt zu leuchten. Daraus folgt mit aller Sicherheit, daß das beobachtete continuirliche Spectrum in der That ein Wasserstoffspectrum ist, daß dasselbe nicht etwa von losgerissenen und glühend gewordenen festen Theilen herrührt, da diese ein weit ausgedehnteres Spectrum liefern. Ob bei einer noch weitem Steigerung der Temperatur das Wasserstoffspectrum sich weiter ausdehnen, ob es dieselben Lichtarten enthalten kann wie das Sonnenspectrum, das läßt sich natürlich nicht übersehen; wahrscheinlich ist es nach den vorliegenden Beobachtungen aber

nicht, wenn man bedenkt, daß bei der beschriebenen Steigerung der Intensität, so weit, daß die Fraunhofer'sche Linie D sich zeigt, eine merkliche Ausdehnung des Spectrums nicht eintritt.

18.

Stellen wir die vorliegenden Beobachtungen über das Wasserstofflicht zusammen, so ergibt sich, daß wir bei demselben 4 verschiedene Spectra unterscheiden können, nämlich das erste Wasserstoffspectrum (§. 2), das Plücker'sche, welches aus den 3 Linien $H\alpha$, $H\beta$ und $H\gamma$ besteht, das aus den sechs grünen Liniengruppen bestehende Spectrum (§. 5), welches sich zeigt, wenn in der Spectralröhre nur minimale Gasmengen vorhanden sind, und wenn man dann den einfachen Inductionsstrom, oder die Entladungen einer Flasche durch dieselbe hindurchsendet ¹⁾, und schließlich das continuirliche Spectrum, welches sich zeigt, wenn das Gas in der Spectralröhre eine große Dichtigkeit hat, und man dasselbe durch die Entladungen der Flasche zum Glühen bringt. Es wirft sich nun sofort die Frage auf, in welchem Verhältnisse diese Spectra zu einander stehen, ob die erstern drei nur Theile des letztern sind, in welches sie bei steigender Temperatur allmählig übergehen, oder ob man die Spectra als wesentlich verschiedene ansehen muß, so daß sich daraus eine wesentliche Aenderung des Emissionsvermögens des Wasserstoffs für Licht einzelner Wellenlängen mit der Temperatur ergeben würde. Führen wir die von Herrn Kirchhoff in seiner Arbeit über das Emissions- und Absorptionsvermögen für Wärme und Licht angewandte Bezeichnung ein, nach welcher

$$E = A \cdot J$$

worin E die bei irgend einer Temperatur ausgesandte Lichtmenge irgend einer Wellenlänge, A das Absorptionsver-

1) Ich bemerke, daß sich dieses aus den 6 Gruppen bestehende Spectrum auch bei Benutzung des großen Ruhmkorff'schen Apparates zeigte, als der Wasserstoff in der Röhre die äußerste mit der Geißler'schen Pumpe erreichbare Verdünnung hatte,

mögen desselben Körpers für dasselbe Licht bei derselben Temperatur, und J die von einem vollkommen schwarzen Körper bei derselben Temperatur ausgesandte Lichtmenge derselben Wellenlänge bedeutet, so fällt obige Frage damit zusammen, ob die Werthe von A für die verschiedenen Lichtarten beim Wasserstoff constant oder mit der Temperatur veränderlich sind. Im §. 7 der vorigen Mittheilung, als ich nur die 3 ersten Spectra des Wasserstoffs kannte, sprach ich mich für die letztere Ansicht aus; ich nahm an, daß das erste Wasserstoffspectrum der niedrigsten Temperatur angehöre, weil dasselbe sich bei der größten damals benutzten Gasdichte und Anwendung des einfachen Inductionstroms zeigte; daß dann bei steigender Temperatur der Coefficient A in dem Ausdrücke für E für alle Strahlenarten außer $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$ gleich Null werde, da bei einer geringern Gasdichte, bei welcher die Röhre am hellsten leuchtete, oder bei größerer Gasdichte und Anwendung der Flasche das Spectrum nur aus diesen 3 Linien besteht, während der übrige Theil des Spectrums zuweilen gar nicht sichtbar ist; daß schliesslich bei noch gesteigerter Temperatur der Werth von A auch für $H\alpha$ und $H\gamma$ gleich Null werden, dafür aber für eine gewisse Gruppe von grünen Strahlen wieder eine merkliche Gröfse erhalten könne, weil das Spectrum des Wasserstoffs bei der geringsten Dichtigkeit nur aus den grünen Liniengruppen besteht, die sich besonders schön zeigen, wenn man dann die Entladungen der Flasche durch das Gas hindurchsendet. Eine derartige Veränderlichkeit des Emissionsvermögens ist mir aber durch die letzten Beobachtungen, nach denen bei hinreichender Dichte des Gases das Spectrum innerhalb der Gränzen $H\alpha$ und $H\gamma$ ein ganz continuirliches wird, zweifelhaft geworden. Denn bei der enormen Steigerung der Lichtintensität, welche von einer gewissen Dichte an bei zunehmender Dichtigkeit des Gases auch bei Anwendung des einfachen Inductionstromes eintritt, kann es nicht zweifelhaft sein, daß von da ab wenigstens bei größerer Dichte, dem Gase durch den Inductionstrom eine höhere

Temperatur ertheilt wird, und da dann gleichzeitig an allen Stellen des Spectrums die Lichtintensität zunimmt, so kann wenigstens von da ab für keine Wellenlänge der Werth von A gleich Null seyn. Eine gewisse Veränderlichkeit des Emissionsvermögens wird aber trotzdem angenommen werden müssen, da sich sonst für die verschiedenen Wellenlängen eine derartige Verschiedenheit der Function J ergeben würde, wie man sie kaum annehmen kann, und wie sie nach den Emissionsverhältnissen der festen Körper auch wohl nicht angenommen werden darf. Ich erinnere nur an die Intensitätszunahme des unmittelbar neben $H\alpha$ befindlichen rothen Lichtes, welche schliesslich so weit geht, dass $H\alpha$ nur als geringes Maximum mehr hervortritt, während dieses Feld ohne Flasche erst bei 1703 Mm. Druck merklich leuchtet und mit Flasche bei 300 Mm. Druck gegenüber $H\alpha$ noch so dunkel ist, dass letzteres noch als ein breites Lichtband erscheint. Ganz ähnlich verhält sich dieser Theil des Spectrums gegenüber dem benachbarten Orange und Gelb.

Die Temperaturen bei den geringern Dichten des Gases und Anwendung des einfachen Inductionsstromes scheinen allerdings mit zunehmender Dichte des Gases nicht immer zu wachsen, wenigstens spricht dagegen, dass die Lichtintensität bis zu einem Gasdrucke von 670 Mm. entschieden kleiner ist, als bei einem Drucke von 10—20 Mm., eine Erscheinung, welche, wie im folgenden hervortreten wird, auch bei andern Gasen wiederkehrt. Durch die im vorigen §. mitgetheilten Versuche mit der Flasche wird aber die frühere Vermuthung, dass das erste Spectrum einer niedrigeren Temperatur angehöre, mindestens zweifelhaft, da mit zunehmender Dichte schon von 15 Mm. an zu den drei Plücker'schen Linien allmählig das continuirliche Spectrum hinzutritt.

Wenn man demnach in den Erscheinungen einen Beweis für eine totale Aenderung des Emissionsvermögens beim Wasserstoff nicht sehen will, so ist es doch nicht möglich durch Annahmen über den Gang der Werthe von

A und J die einzelnen Spectra auf einander zu beziehen und aus einander abzuleiten, da man die den verschiedenen Erscheinungen entsprechenden Temperaturen des Gases nicht bestimmen kann. Erst wenn das auf direktem Wege, als durch Schlüsse, welche auf die Art der Entladung gestützt sind, gelingt, wird man die complicirten Lichterscheinungen beim Wasserstoff verstehen können. Messungen der Stromstärke führen da nicht zum Ziel, da man, um die verschiedenen Lichterscheinungen zu erhalten, gleichzeitig die Dichtigkeit des Gases ändern muß. Ich habe Versuche vorbereitet, welche auf anderm Wege Aufschluß geben sollen, wenn dieselben zum Ziele führen, werde ich seiner Zeit darüber berichten.

II. Sauerstoff.

19.

Die Versuche mit Sauerstoff wurden ganz in derselben Weise und mit denselben Apparaten angestellt, wie die vorhin beschriebenen mit dem Wasserstoff. Der Wasserstoffgasometer wurde durch einen mit Sauerstoff gefüllten ersetzt, der Apparat leer gepumpt und dann mit Sauerstoff vielfach ausgewaschen, bis bei kleinen Drucken ein möglichst reines Sauerstoffspectrum erhalten wurde. Es gelang das zwar nicht vollständig, indem die Wasserstofflinie $H\beta$ bei geringem Drucke immer schwach sichtbar war. Bei einer Vermehrung der Gasdichte trat sie indess sehr bald zurück, so daß die Beobachtungen dadurch nicht alterirt wurden. Die frühern Versuche (§. 9) gaben das Sauerstofflicht nur bis zu einem Drucke von etwa 30 Mm., es wurde deshalb hier mit einem Drucke von 10 Mm. begonnen. Bei diesem Drucke zeigte sich, als der mit 6 Grove'schen Elementen in Thätigkeit versetzte große Inductionsapparat angewandt wurde, ein sehr schönes Spectrum, wie es Plücker beschrieben hat, in welchem fast alle von Plücker angegebenen Linien und Liniengruppen zu sehen waren. Eine Vermehrung des Druckes des eingeschlossenen Gases brachte entsprechend den frühern Beob-

achtungen auch bei Anwendung des großen Ruhmkorff'schen Apparates zunächst eine beträchtliche Verminderung der Lichtstärke hervor. Schon bei einem Drucke von 20 Mm. war dieselbe deutlich wahrzunehmen. Bei einem Drucke von 100 Mm. war das Licht schon sehr schwach, so daß die weniger brechbaren Linien nicht mehr gesehen werden konnten, und bei einem Drucke von 200 Mm. war das Licht so dunkel, daß nur wenige Linien, die hellsten im grünen und blauen Theile des Spectrums mehr zu sehen waren. Von da ab trat bei Vermehrung des Druckes bald wieder eine Steigerung der Lichtstärke ein; bei einem Drucke von 280 Mm. waren wieder mehr Linien sichtbar und der Hintergrund zeigte sich im Grün schon continuirlich erleuchtet. Die continuirliche Beleuchtung reichte bis in das Blau hinein, sie zeigte sich also zunächst etwa von der Fraunhofer'schen Linie *E* bis in die Mitte von *F* und *G*, und auf diesem Hintergrunde erschienen hell etwa 4 der von Plücker angegebenen Liniengruppen. Bei einem Drucke des Gases von 410 Mm. traten die Linien und Liniengruppen des Plücker'schen Sauerstoffspectrums wieder fast alle auf, insbesondere waren auch, wenn auch schwach, die rothen und gelben Linien wieder sichtbar. Das vorher schon beleuchtete Feld hat an Helligkeit ebenfalls zugenommen, und sich vielleicht nach beiden Seiten etwas ausgedehnt. Eine solche Ausdehnung des continuirlich beleuchteten Hintergrundes, besonders nach der brechbaren Seite hin, ist sicher zu constatiren, wenn der Druck des Gases auf 520 Mm. gewachsen ist; nach der weniger brechbaren Seite, gegen Gelb hin, ist die Ausdehnung geringer, nur bis zum Gelbgrünen. Die Linien und Gruppen erscheinen alle immer noch mit derselben Schärfe. Die Helligkeit ist mindestens ebenso groß als bei einem Drucke von 10 Mm.

Druck des Gases 650 Mm. Der Hintergrund, von welchem sich die hellen Sauerstofflinien abheben, ist jetzt ganz continuirlich beleuchtet; dieses continuirliche Spectrum fängt eben vor der von Plücker mit *Oa* bezeichneten

fleischfarbenen Sauerstofflinie, etwa bei $61^{\circ} 53'$ im Minimum der Ablenkung an; Roth und Gelb ist noch schwach, Grün dagegen sehr hell beleuchtet, so daß die beiden ersten schmalen Liniengruppen des Plücker'schen Spectrums im Grün nur wenig mehr hervortreten. Die Gruppen im Blau und Violett heben sich dagegen von dem beleuchteten Hintergrunde noch sehr stark ab. Das continuirliche Spectrum reicht etwa bis $67^{\circ} 40'$ im Minimum der Ablenkung, entsprechend etwa der Mitte zwischen den Fraunhofer'schen Linien *G* und *H*. Hinter dem continuirlichen Spectrum auf dunklem Grunde zeigt sich die letzte violette Liniengruppe des Sauerstoffspectrums. Auch bei diesem Drucke noch zeigt das Sauerstoffspectrum gegenüber demjenigen des Wasserstoffs den charakteristischen Unterschied, daß keine einzige der hellen Linien sich ausbreitet und an Schärfe der Begrenzung verliert. Wenn die Linien wegen der größern Helligkeit des Hintergrundes, wie im Grün auch weniger hervortreten, so erscheinen sie doch als ganz scharf begränzte Linien, deren Lage noch ebenso scharf zu messen ist, wie bei geringerer Dichte des Gases.

Eine weitere Vermehrung der Gasdichte brachte keine merkliche Veränderung des Spectrums mehr hervor, nur wurde die ganze Erscheinung lichtstärker. Die Gränze, bis zu welcher man den Inductionsstrom in der angegebenen Weise hindurchführen konnte, war 800 Mm. Druck. Auch dann blieben die Linien und Gruppen des Plücker'schen Spectrums auf dem continuirlich hell beleuchteten Hintergrunde scharf und hell sichtbar. Die Helligkeit des continuirlichen Spectrums hatte relativ am stärksten im Orange und Gelb zugenommen, so daß die Sauerstofflinie *O_a* am wenigsten hell von dem Hintergrunde sich abhob. Die Helligkeit des grünen Hintergrundes war gegen die vermehrte Helligkeit der grünen Liniengruppen mehr zurückgeblieben, indem diese Gruppen bei diesem Drucke nicht weniger hell hervortraten als die blauen und violetten Gruppen. Das Spectrum hatte auch dann sich nach den Seiten nicht ausgedehnt.

Bei weiterer Verdichtung des Sauerstoffs ging unter Anwendung der weiten Elektroden der Strom nicht mehr durch die Röhre hindurch; benutzte man eine Elektrode des weiten und eine des engen Paares oder nur dies letztere Paar, so konnte der Strom etwa bis zu einem Drucke von 1000 Mm. hindurchgeführt werden, dann aber ging er trotz der fast doppelt so großen Schlagweite ausen durch die Luft, oder die Elektrizität glich sich gar nicht aus. Aber auch bei diesen hohen Drucken trat keine weitere Veränderung des Spectrums ein.

20.

Um auch das Licht des Sauerstoffs bei noch höhern Temperaturen zu verfolgen, wurde, wie bei den Versuchen mit dem Wasserstoff, die Leydner Flasche benutzt, und gerade so verfahren, wie im §. 18 angegeben wurde.

Bei geringer Dichte des eingeschlossenen Gases sind die Erscheinungen bei Anwendung der Leydner Flasche dieselben, wie ohne Flasche; bei einem Drucke von 30 Mm. indess zeigt sich mit der Flasche der Hintergrund schon continuirlich beleuchtet, etwa so, wie ohne Flasche bei 600 Mm. Druck, und auf diesem Hintergrunde ein brillantes Plückersches Spectrum. Bei Zunahme der Gasdichte wächst die Helligkeit des Spectrums in allen Theilen; am meisten aber im Orangen und Gelben, so daß bei einem Drucke von 80 Mm. die fleischrothe und gelbe Linie nur wenig mehr hervortreten; die Linien und Gruppen in den übrigen Theilen des Spectrums nehmen aber in demselben Maasse oder noch stärker an Helligkeit zu als der Hintergrund. Steigt der Druck in der Röhre bis auf 100 Mm., so zeigt sich im Orange und Gelb etwas ganz Aehnliches wie beim Wasserstoff, die Intensität des Lichtes, welches von unmittelbar neben den rothen und gelben hellen Linien liegenden Stellen ausgesandt wird, wächst so stark, daß diese Linien ausgebreitet und an den Rändern verwaschen erscheinen. In den übrigen Theilen des Spectrums dagegen behalten die hellen Linien ihre ganz scharfe Begrenzung vollständig bei, dieselben

werden blendend hell auf hellem Hintergrunde. Als der Druck bis auf 180 Mm. gestiegen war, konnte man im rothen und gelben Theile des Spectrums die hellen Sauerstofflinien nur mehr als Helligkeitsmaxima in einem ganz continuirlich beleuchteten Felde erkennen, und bei weiter zunehmendem Drucke verschwanden auch diese Maxima, so dafs bei einem Drucke von 280 Mm. das Spectrum im rothen und gelben Theile ganz vollkommen continuirlich, ohne irgend ein hervortretendes Helligkeitsmaximum erschien. Es bildete dieser Theil gewissermassen die Fortsetzung des continuirlichen Hintergrundes nach der minder brechbaren Seite hin. Im Grün, Blau und Violett blieben dagegen die hellen Liniengruppen immer von gleicher Schärfe, als blendend helle Linien. An keiner derselben war eine Verwaschung der Ränder oder eine Ausbreitung zu sehen. Bei noch weiter gesteigertem Drucke blieb die Erscheinung ungeändert; die Entladungen der Flasche gingen durch die Röhre hindurch, bis der Druck des Gases 540 Mm. betrug. Die Helligkeit des ganzen Spectrums nimmt stetig zu, im Grün, Blau und Violett behalten die Linien aber ihre Schärfe, und ihr Glanz wird durch das Hellerwerden des Hintergrundes nicht beeinträchtigt. Die Gränzen des Spectrums bleiben die vorhin angegebenen, an der minder brechbaren Seite die Stelle der fleischrothen Sauerstofflinie $O\alpha$, an der brechbarern dagegen die letzte der von Plücker gezeichneten Gruppe. Darin liegt der deutlichste Beweis, dafs auch das continuirliche Spectrum dem Sauerstoff angehört, und dafs es nicht etwa festen Theilchen zuzuschreiben ist, welche durch den Entladungsschlag losgerissen sind, da das Spectrum solcher nach beiden Seiten weit über die angegebenen Gränzen hinausreicht.

Einen eigenthümlichen Eindruck macht das Verhalten des orangen und gelben Lichtes, wenn man bei langsam abnehmender Gasdichte beobachtet. Geht man von dem Drucke 280 Mm. aus, bei welchem, wie erwähnt, das Spectrum im Roth und Gelb ganz continuirlich ist, und läfst nun den Druck des Gases dadurch allmählig kleiner wer-

den,
sam
roth
inden
Helli
nach
zeitig
conti
und
Der
imme
des
fer.
misch
läfst
beob
D
ist b
auch
Natri

D
der S
hung
Beim
Linien
Spectr
versch
breitu
Entlac
geht a
contin
die ro
den in
währe
hellen

den, daß man aus dem untern Hahn das Quecksilber langsam abfließen läßt, so tritt zunächst an den Stellen der rothen und gelben Linie eine größere Helligkeit hervor, indem in dem zwischen diesen Stellen liegenden Felde die Helligkeit rascher abnimmt. Diese Helligkeitsmaxima treten nach und nach immer stärker hervor und werden gleichzeitig schmaler; etwa bei 150 Mm. Druck scheint das continuirliche rothgelbe Feld in der Mitte zu zerreißen, und die Helligkeitsmaxima treten als breite Linien hervor. Der Zwischenraum zwischen diesen Linien bleibt dann aber immer noch beleuchtet. Bei noch weiterer Verminderung des Druckes werden die Linien dann schmaler und schärfer. Die umgekehrte allmähliche Ausdehnung bis zum Vermischen der aus den Linien hervorgehenden hellen Felder läßt sich natürlich ebenso bei allmählicher Druckzunahme beobachten.

Die Helligkeit des continuirlichen Sauerstoffspectrums ist beträchtlich kleiner als die des Wasserstoffspectrums, auch in dem rothen und gelben Theile. Die Umkehr der Natriumlinie liefs sich hier nicht beobachten.

21.

Die im vorigen beschriebenen Erscheinungen, welche der Sauerstoff zeigt, unterscheiden sich in mancher Beziehung wesentlich von den beim Wasserstoff beobachteten. Beim Wasserstoff zeigt sich die Ausbreitung der hellen Linien und der Uebergang derselben in ein continuirliches Spectrum zuerst an der brechbarern Seite; $H\gamma$ und $H\beta$ verschwinden zuerst, die rothe Linie widersteht der Ausbreitung am längsten, und erst bei den höchsten durch die Entladungen der Leydner Flasche erreichten Temperaturen geht an der rothen Seite des Spectrums dasselbe in ein continuirliches über. Beim Sauerstoff dagegen breiten sich die rothen und gelben Linien allein aus, nur sie verschwinden in dem heller werdenden continuirlichen Hintergrund, während im grünen und blauen Theile des Spectrums die hellen Linien ganz scharf bleiben, und so sehr an Hellig-

keit zunehmen, daß sie auch bei den höchsten Temperaturen, die hier zu erreichen waren, noch eben so hell von dem hellen Hintergrunde sich abheben wie bei niedrigerer Temperatur von dem dunklern Hintergrunde. Ich versuchte eine noch höhere Temperatur herzustellen, indem ich eine gröfsere Flasche mit der Holtz'schen Maschine lud, und deren Entladung durch die Röhre gehen liefs. Indefs auch dann behielten die Linien vom Grün an ihre volle Schärfe, sie hoben sich blendend hell von dem hellen Hintergrunde ab.

Durch dieses eigenthümliche Verhalten des Sauerstoffs werden seine Emissionsverhältnisse noch verwickelter als jene des Wasserstoffs; die Spectralerscheinungen in dem brechbarern Theile, grün, blau, violett, lassen sich, wie mir scheint, alle unter Constanz des Emissionsvermögens, das heifst des Quotienten $\frac{E}{J}$ verstehen, indem man gewisse Annahmen über die Temperatur des Gases bei sehr geringen Dichten des Gases macht, nämlich annimmt, daß das bei der minimalsten Dichte des Gases entstehende Spectrum doch einer niedrigern Temperatur angehört, als das Plücker'sche oder das in den vorigen §§. besprochene. Das vollkommene Continuirlichwerden des rothen und gelben Theiles des Spectrums, so daß an der Stelle von $O\alpha$ und der gelben Sauerstofflinie nicht einmal mehr ein Helligkeitsmaximum auftritt, läfst sich aber mit einer Constanz des Emissionsvermögens wohl nicht vereinigen. Es scheint das um so weniger möglich zu sein, als die Helligkeitsänderungen auch in diesem Theile des Spectrums in einer andern Weise erfolgen als bei dem Wasserstoff. Weitern Aufschlüssen über diesen Theil der Frage steht aber auch hier die Schwierigkeit der Temperaturbestimmung entgegen.

III. Stickstoff.

22.

Um das vom Stickstoff ausgesandte Licht auch bei höhern Drucken zu verfolgen, wurde nicht wie bei den frühern Versuchen Luft angewandt, da man keineswegs sicher

sein
zu e
nien
daß
halb
Uebe
und
gebra
spült
ses b
des S
druck
dung
Ruh
Anwe
Schon
im r
nicht
waren
nur
der I
erste
das C
als sc
noch
aber,
ausge
wenig
stetig
sem I
noch
indefs
sie au
schma
Felde
zum
D

sein konnte, dann die Erscheinungen des reinen Stickstoffs zu erhalten, oder wenn etwa der Hintergrund des die Linien zeigenden Spectrums continuirlich beleuchtet wurde, daß dieses Licht dem Stickstoff angehöre. Es wurde deshalb ein Gasometer mit möglichst reinem Stickstoff durch Ueberleiten von Luft über erhitze Kupferspäne gefüllt, und dieser Gasometer an die Stelle des Sauerstoffgasometers gebracht, die Röhre dann mehrmals mit Stickstoff ausgespült und schliesslich zuerst bei geringem Drucke des Gases beobachtet. Es zeigte sich dann ein brillantes Spectrum des Stickstoffs erster Ordnung. Bei Vermehrung des Gasdruckes verhielt sich dann das Spectrum auch bei Anwendung des grossen durch 6 Elemente in Thätigkeit versetzten Ruhmkorff'schen Apparates gerade so, wie es sich bei Anwendung des kleinen Ruhmkorff gezeigt hatte. (§. 13). Schon bei einem Drucke des Gases von 25 Mm. waren im rothen Theile des Spectrums die Schattirungen gar nicht, im gelben Theile kaum mehr zu sehen, auch im Grün waren dieselben schon verwaschen; ganz scharf erschienen nur mehr die blauen und violetten Cannelirungen. Als der Druck auf 60 Mm. gestiegen war, konnte man die erste rothe Partie des Spectrums kaum mehr erkennen; das Gelbe war ebenfalls sehr verdunkelt und kaum mehr als schattirt zu sehen, im Grün ließen sich die Schattirungen noch eben wahrnehmen; der blaue und violette Theil war aber, wenn auch lichtschwächer, doch noch vollkommen ausgebildet. In ähnlicher Weise nahm besonders in dem weniger brechbaren Theile des Spectrums die Lichtstärke stetig ab, bis der Gasdruck etwa 260 Mm. betrug; bei diesem Drucke ist das erste Stickstoffspectrum bis zum Blau noch eben sichtbar, die Cannelirungen im Blau und Violett indess blieben auch jetzt noch scharf zu erkennen, wenn sie auch lichtschwächer und von der brechbaren Seite her schmaler geworden waren. In dem schwach hellen grünen Felde blitzte bei diesem Drucke schon zuweilen eine helle zum zweiten Stickstoffspectrum gehörige Linie hervor.

Die Zahl der zum zweiten Spectrum gehörigen hellen

Linien vermehrt sich bis zu einem Drucke von 400 Mm., ohne dafs das erste Spectrum ganz verschwindet; ist auch roth, gelb und grün sehr schwach, so bleiben doch die Cannelirungen immer noch deutlich sichtbar. Steigt der Druck bis auf 500 Mm., so fängt die Erscheinung an sich zu ändern, das erste Stickstoffspectrum ist abwechselnd sichtbar, abwechselnd nicht; ist es verschwunden, so sieht man statt dessen das zweite Stickstoffspectrum. Man kann die Erscheinung füglich als einen Conflict der beiden Stickstoffspectra bezeichnen. Auch wenn einzelne Cannelirungen des ersten Spectrums sichtbar sind, bleiben eine Anzahl heller Linien im Grün und Blau und selbst an den hellsten Stellen anderer Cannelirungen sichtbar. Das Auftreten dieser Linien ist ganz ähnlich dem Auftreten der Sauerstoffgruppen (§. 12) aus den continuirlich beleuchteten Feldern, es macht den Eindruck, als wenn die hellsten Stellen der Cannelirungen zerrissen, und das ganze Licht derselben sich in den hellen Linien concentrirte. Im übrigen läfst sich so unmittelbar übersehen, dafs die Linien des zweiten Stickstoffspectrums nicht etwa an solchen Stellen auftreten, die schon im ersten Spectrum besonders hell beleuchtet sind.

Bei noch weiterer Zunahme der Gasdichte ist das erste Spectrum nicht mehr sichtbar, sondern statt dessen ein continuirlich beleuchteter Hintergrund, auf welchem sich nach und nach das zweite Stickstoffspectrum immer heller und vollständiger ausbildet. Auch hier zeigte sich wieder, wie schon beim Sauerstoff erwähnt wurde, die eigenthümliche Erscheinung, dafs die brechbarern Linien, grün, blau und violett früher auftraten und eher eine grofse Helligkeit erhielten, als die weniger brechbaren im Roth und Gelb, und dafs auch von den letztern zuerst die gelben und dann erst die rothen Linien sich zeigen. Schon bei einem Drucke von 600 Mm. und noch mehr bei 760 Mm. war das zweite Stickstoffspectrum auf einem ziemlich hell beleuchteten continuirlichen Hintergrunde vollständig ausgebildet. Ein sehr viel höherer Druck konnte nicht erreicht

werden, schon bei einem Drucke von 780 Mm. versagte unter Benutzung des weiten Elektrodenpaares der Strom, nachdem er eine Zeitlang durch die Röhre hindurchgegangen war; ein eigenthümliches Verhalten, welches sich bei diesen Versuchen häufiger, auch schon beim Sauerstoff zeigte. Die Gränze, bis zu welcher man den Strom durch die Röhre hindurchtreiben konnte, war im Allgemeinen höher, wenn man die Dichtigkeit des Gases bei stetem Durchgehen des Stromes allmählig wachsen liefs. An der Gränze der Dichte ging dann aber der Strom oft einige Minuten continuirlich durch die Röhre hindurch, dann nur mehr stofsweise und schliesslich, ohne dafs die Dichte des Gases im geringsten geändert war, gar nicht mehr. Liefs man dann die Dichte des Gases kleiner werden, so konnte man bei dann folgender neuen Zunahme der Dichte bei demselben Druck wieder dieselbe Erscheinung beobachten, ein Beweis, dafs nicht etwa eine Schwächung des Stromes der Grund derselben war.

Das Spectrum war bei diesem Drucke, gegenüber demjenigen bei Barometerdruck, natürlich nicht geändert, es blieb ein aus ganz scharfen Linien bestehendes Spectrum zweiter Ordnung auf einem continuirlich beleuchteten Hintergrunde.

Auch mit Anwendung je einer Elektrode der verschiedenen Paare konnte der Strom durch den Stickstoff bei merklich gröfserm Drucke nicht hindurchgeführt werden, er versagte schon bei etwas mehr als 800 Mm. Eine weitere Aenderung des Spectrums liefs sich nicht erkennen.

Die Gränzen des continuirlich leuchtenden Hintergrundes fielen stets mit den Gränzen des Stickstoffspectrums zusammen, so dafs man auch hier sicher sein kann, dafs die continuirliche Beleuchtung dem Stickstoff eigenthümlich ist.

23.

Die Anwendung der Flaschenentladungen lieferte bei dem Stickstoff nichts neues, nur dafs das ganze Spectrum ein viel brillanteres wurde. Bei geringern Drucken zeigt

sich das Linienspectrum auf fast dunklem Grunde, bei Zunahme des Druckes werden die Linien immer brillanter und der Hintergrund immer heller. Bei einem Gasdrucke von 380 Mm. ist das ganze Spectrum wahrhaft blendend, und es schien manchmal als wenn sich in dem continuirlichen Hintergrunde des Linienspectrums die Schattirungen des ersten Stickstoffspectrums erkennen ließen, nur die für das erste Stickstoffspectrum so charakteristischen Cannelirungen im Blau und Violett zeigten sich nicht. Deshalb ist der continuirliche Hintergrund nicht als erstes Stickstoffspectrum zu bezeichnen. Die hellen Linien und Liniengruppen behielten über das ganze Spectrum hin ihre volle Schärfe bei, an keiner Stelle war eine Ausdehnung und Verwaschung der Ränder wahrzunehmen, so daß die Erscheinung ganz den Eindruck machte, als wenn das Linienspectrum wie ein zweites vor dem continuirlichen aufgestellt wäre. So blieb die Erscheinung bis zur Gränze bei welcher die Entladung durch die Röhre hindurchging, welche etwa bei 500 Mm. lag, das Linienspectrum blieb unverändert scharf, und die Gränzen des Spectrums blieben die frühern.

24.

Nach den in den beiden letzten §. §. beschriebenen Erscheinungen zeigt sich in den Emissionsverhältnissen des Stickstoffs gegenüber denen des Wasserstoffs und Sauerstoffs ein wesentlicher Unterschied; der Stickstoff zeigt nur die beiden von Plücker beschriebenen Spectra, und bei hohem Drucke oder Anwendung der Flasche ein zweites Spectrum auf continuirlich beleuchtetem Hintergrunde. Das zweite Spectrum kann sich ebenfalls bei passender Dichte des Gases bilden unter Anwendung des einfachen Inductionsstromes, so daß nicht, wie nach den frühern Versuchen im §. 14 angenommen werden mußte, zur Bildung desselben der Entladungsschlag der Leydner Flasche, also der plötzliche Durchtritt großer Electricitätsmengen erforderlich ist. Der ganze Verlauf der Erscheinungen zeigt aber doch, daß das zweite Stickstoffspectrum von dem ersten und

auch dem zuletzt erhaltenen continuirlichen so wesentlich verschieden ist, als gehörte dasselbe einem ganz andern Gase an. Das Auftreten desselben bei Zunahme des Gasdruckes (§. 23) bereitet sich vor durch eine stete und starke Helligkeitsabnahme des ersten Spectrums. Die ersten Linien blitzen dann auf in dem fast dunklen grünen Theile des Spectrums, dann aber gleich mit solcher Helligkeit, daß die Möglichkeit, sie wären vorher nicht sichtbar gewesen, weil das ganze Gesichtsfeld zu hell war, absolut ausgeschlossen ist. Dasselbe zeigt sich in den Cannelirungen, in welchen bei 500 Mm. Druck die hellen Linien erscheinen. Wie erwähnt erscheinen bei diesem Drucke abwechselnd die Reste des ersten und die Anfänge des zweiten Spectrums, in den Cannelirungen blitzen dann die Linien auf, als wenn dieselben zerrissen wurden und an Stelle derselben die Linien kämen. Aehnlich ist es bei Anwendung der Flasche; das Linienspectrum liegt als ein ganz fremdes Spectrum vor dem continuirlich hellen Hintergrunde, an keiner Stelle tritt wie beim Sauerstoff im Roth und Gelb eine Vermischung des Linienspectrums und des Hintergrundes ein. Beim Stickstoff kann man sich deshalb allerdings des Eindruckes nicht erwehren, als habe man es mit zwei verschiedenen Körpern zu thun, dem die verschiedenen Spectra entsprechen; der erste liefert das Spectrum erster Ordnung, der zweite das Linienspectrum und bei hinreichend hoher Temperatur zwischen den Linien und Gruppen ein continuirliches Spectrum. Für jeden dieser verschiedenen Zustände des Stickstoffs, wenn man sie so bezeichnen darf, lassen sich dann wahrscheinlich die Emissionserscheinungen unter Annahme eines constanten Emissionsvermögens übersehen. Indefs auch hier muß ich mich damit begnügen darauf hinzuweisen, wie verwickelt die Emissionsverhältnisse sind, mir vorbehaltend im Verlaufe meiner Versuche gerade diese Seite näher ins Auge zu fassen.

Bonn, April 1869.

II. Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander; ¹⁾ von R. Lüdte.

Einleitung.

Die Ausbreitung, die ein Tropfen Oel erfährt, wenn er mit einer frischen Wasser-Oberfläche in Berührung kommt, sowie die ähnlichen Erscheinungen, die sich zeigen, wenn man Alkohol mit Oel, Oel mit Glycerin oder einige andere Flüssigkeiten mit einander in Berührung bringt, sind schon öfter Gegenstand der wissenschaftlichen Untersuchung geworden.

Zuerst war es die mit der Ausbreitung des Oels verbundene Wellenbesänftigung, welche das Interesse der Physiker beschäftigte. Benjamin Franklin in einem Briefe an Dr. Brownring und M. van Beek in einem interessanten Aufsatz: *«Mémoire concernant la propriété des huiles de calmer les flots et de rendre la surface de l'eau parfaitement transparente ¹⁾»* haben diese Seite der Erscheinung untersucht.

Dann war es die Geschwindigkeit der Ausbreitung, die von Fusinieri ²⁾ dadurch berücksichtigt wurde, daß er die Flüssigkeiten, die sich auf Oel ausbreiten, nach der Geschwindigkeit ihrer Ausbreitung ordnet und eine Reihe erhält, von der Frankenheim ³⁾ in seiner Cohäsionslehre bemerkt, daß sie auch erhalten werde, wenn man dieselben Flüssigkeiten ihrer Flüchtigkeit nach ordne.

Die eigenthümlichen Figuren, welche die sich ausbreitende Schicht einer Flüssigkeit häufig bildet, sind von Tomlinson ⁴⁾ studirt und selbst zum Gegenstand praec-

1) Diese Untersuchung ist im Laboratorium des Hrn. G. Magnus angestellt.

2) *Ann. de chim. et de phys.* 3^e série, tome IV, 1842. p. 257.

3) Brugnat Giorn. 1821 und Frankenheim's Cohäsionslehre, 3. Th.

4) Frankenheim, c. I.

5) *Phil. Magazine* t. 22, 23, 26, 27, 28.

tischer Verwerthung gemacht. Derselbe Forscher hat die Anzahl der Substanzen, welche die Ausbreitung zeigen, wesentlich vermehrt.

Die eingehendste Untersuchung jedoch, diejenige, welche die bei der Ausbreitung wirkenden Kräfte ins Auge faßt, rührt von Paul Du Bois-Reymond ¹⁾ her. Aber auch dieser Forscher hält nach sehr sorgfältig ausgeführten Experimenten die Frage für noch nicht erledigt und glaubt, daß es mit Hülfe neuer Hypothesen oder Experimente gelingen werde, mehr Licht in die Sache zu bringen.

So ist denn die Frage noch eine offene und wenn die nachfolgende Untersuchung sie von neuem aufnimmt und zu lösen versucht, so geschieht dies hauptsächlich auf Grund von Versuchen, die bisher nicht bekannt gewesen, wenigstens nicht veröffentlicht sind und welche die Erscheinung von einer anderen, vielleicht für das Studium günstigeren Seite zeigen. Es werden im Folgenden zuerst diese Versuche und die mit denselben erlangten Resultate, sodann die Gesichtspunkte angegeben werden, welche zu einer genügenden Erklärung der Erscheinung führen können.

§. 1.

Wenn man einen Tropfen einer Flüssigkeit auf die Oberfläche einer anderen, nicht mit ihr mischbaren, bringt, so wird gewöhnlich von zwei Fällen einer eintreten; entweder der Tropfen bleibt linsenförmig liegen, oder er breitet sich mit einer gewissen Geschwindigkeit aus. Ersteres geschieht, wenn man Wasser auf Oel, Oel auf Alkohol, letzteres, wenn man Oel auf Wasser, Alkohol auf Glycerin bringt. Ein dritter Fall ist denkbar, daß der Tropfen der einen Flüssigkeit in jeder beliebigen Form auf der Oberfläche der anderen im Gleichgewicht ist, d. h. sich ebenso verhält wie ein Tropfen, welcher aus derselben Flüssigkeit besteht, wie diejenige ist, auf deren Oberfläche er gebracht wird, nur daß nicht eine so rasche Vermischung eintritt. Diese Möglichkeit ist noch nicht untersucht worden. Die

1) Pogg. Ann. Bd. 104, 1858.

Erscheinung tritt annähernd ein, wenn man Oel auf eine sehr wässrige Seifenlösung tröpfelt und kann recht gut als Gränzfall der zuerst angedeuteten Erscheinungen der Linsenform oder der Ausbreitung aufgefasst werden. Alle diese Fälle können nicht in ihrer Reinheit auftreten, wenn man es mit unter einander mischbaren Flüssigkeiten zu thun hat, dennoch giebt es Mittel, um auch bei diesen die Erscheinung klar hervortreten zu lassen.

Was den Fall der Ausbreitung anbetrifft, so zeigt sich bei näherer Untersuchung bald, dass die Dicke der Flüssigkeitsschicht, auf welcher die Ausbreitung vor sich geht, einigen Einfluss besitzt. Ist dieselbe nämlich bedeutend, d. h. gröfser als 1 Ctm., so breitet sich der Tropfen von seiner ersten Lage als Centrum kreisförmig aus und überzieht, häufig die Newton'schen Ringe zeigend, aber meist in einer selbst für das Auftreten dieser Interferenz-Erscheinung zu dünnen Schicht, die ganze dargebotene Oberfläche.

Ist die Dicke der Flüssigkeitsschicht, auf welcher die Ausbreitung stattfindet, geringer, vielleicht 1 bis 5 Mm., so findet mit der Ausbreitung zugleich eine Vertiefung der Oberfläche statt, die im Ausbreitungs-Centrum am gröfsten ist, und die man sehr schön beobachten kann, wenn man Alkohol oder Seifenwasser auf Oel tröpfelt. Diese Vertiefung geht bei noch geringerer Dicke der zu Grunde liegenden Flüssigkeit so weit, dass dieselbe vom Ausbreitungs-Centrum aus kreisförmig den Boden des Gefäßes freilegt, der dann an dieser Stelle nur von der sich ausbreitenden Flüssigkeit benetzt wird.

Diese Erscheinung ist, wie Du Bois-Reymond nachgewiesen hat, unabhängig von der Substanz des festen Bodens und auch flüssige Boden, z. B. Quecksilber oder Oel üben, wie mir Versuche gezeigt haben, keinen merklichen Einfluss aus. Es scheint demnach, dass die Ansicht, welche diese Vertiefungs- und Verdrängungs-Erscheinungen einer verschiedenen Adhäsion der beiden Flüssigkeiten zu dem Boden des Gefäßes zuschreibt, nicht gut haltbar ist.

§. 2.

Einen vollkommeneren Beweis gegen diese Ansicht würde man jedoch besitzen, wenn man zeigen könnte, daß auch dann die Erscheinung in derselben Weise eintritt, wenn gar kein flüssiger oder fester Boden da ist, gegen den die Adhäsion wirken kann; wenn man z. B. dieselbe Erscheinung an sehr dünnen, frei ausgespannten Flüssigkeits-Lamellen studirt.

Es befinde sich in einem ebenen Drahtkreise eine Oel-Lamelle. Wenn man an deren Oberfläche einen Tropfen der Seifenflüssigkeit bringt, wie sie Plateau zu seinen schönen Versuchen anzuwenden pflegt, so bildet sich augenblicklich innerhalb der Oel-Lamelle eine genau kreisrunde Seiten-Lamelle, die mit der jetzt sie ringförmig umgebenden Oel-Lamelle in einer flüssigen Gränzschicht zusammen stößt (Fig. 10 Taf. VI).

Die Seiten-Lamelle wird größer, die Oel-Lamelle in demselben Maasse kleiner, bis sie endlich sich in einzelne kleine Tröpfchen, welche am Drahte hängen bleiben, zusammengezogen hat, und eine ebene Seifen-Lamelle sich an Stelle der früheren Oel-Lamelle befindet.

Dieser Versuch ist leicht anzustellen und gelingt, ob man bei horizontalliegender Oel-Lamelle den Seifentropfen von oben oder unten her, in die Mitte oder an die Seite heranbringt, es ist gleichgültig, ob eine ebene Oel-Lamelle, eine Oel-Blase oder eine jener zusammengesetzten Lamellar-Systeme verwendet wird, wie sie in cubischen oder polygonen Drahtgerippen entstehen. Das Seitenwasser bildet stets an ihrer Stelle in allen Theilen conforme neue Lamellen oder Lamellar-Systeme. Da Oel nicht besonders gute Lamellen bildet, so können zu diesen Versuchen nur kleine Drahtgerippe verwendet werden. In einem ebenen Drahtkreis von 2 Ctm. oder in einem Drahtcubus, dessen Seite 1,5 Ctm. hat, lassen sich leicht dauernde Lamellen von Oel erzeugen. Derselbe Versuch gelingt, wenn man auf eine kleine Wasser-Lamelle etwas Oel bringt, so daß man eine Wasser-Lamelle erst in eine Oel-Lamelle, sodann

diese in eine Seifen-Lamelle überführen kann, und es ist vorauszusetzen, daß jede Flüssigkeit, die sich auf einer anderen ausbreitet, im Stande ist, deren Lamellen durch eigene neue zu ersetzen.

§. 3.

Diese Voraussetzung durch neue Versuche zu bestätigen scheint nicht gut möglich, da nur wenige Flüssigkeiten gute und dauernde Lamellen liefern, aber wenn wir in dem angegebenen Experiment einen genügenden Beweis dafür erblicken dürfen, daß die Adhäsion zu dem festen oder flüssigen Boden, auf dem sich eine Flüssigkeit befindet, keinen merklichen Einfluß auf die Erscheinung besitzt, da die Ausbreitung, auch wenn kein Boden da ist, eintritt, so wird es erlaubt seyn, statt mit der frei ausgespannten Lamelle, dieselben Versuche mit den ungemein dünnen Lamellen anzustellen, welche durch die vollständige Benetzung einer festen Platte mittelst einer Flüssigkeit entstehen und welche fast alle Eigenschaften, besonders die der Schwerlosigkeit und der Oberflächenspannung, besitzen, durch welche die freien Lamellen ausgezeichnet sind.

Wenn man daher eine Glasplatte sorgfältig mit Kalilauge reinigt, dieselbe dann mit einer äußerst dünnen Schicht einer Flüssigkeit überzieht, dann an den Umfang der hierdurch gebildeten Lamelle mittelst eines Glasstabes eine sehr geringe Menge einer anderen Flüssigkeit bringt, so sieht man, daß entweder die letztere ruhig liegen bleibt, oder sich mit einer gewissen Geschwindigkeit kreisförmig ausbreitet, indem sich die erste Flüssigkeits-Lamelle in demselben Maasse zusammenzieht und sich der Tropfenform mehr oder weniger nähert. (Fig. 11 Taf. VI.)

Der Vorgang ist derselbe wie bei der frei ausgespannten Lamelle, nur weniger rasch und regelmäßig, weil die Reibung an der Glasplatte störend wirkt. In anderen Beziehungen ist diese Methode jedenfalls zum Studium mehr geeignet, wie die Ausbreitung auf einer dickeren Flüssigkeitsschicht, oder der oben beschriebene Versuch an der freien

Lam
bark
achte
Aush
zur
ren
lich
wirk
in de
stattf
gung
wenn
rizon
Schic
Vorg
ner i
heran
Schic
beide
immer
das Z
diesel
sich a
ausbre
Er
man s
sich z
oder
Alkoh
wie si
zulezt
Oberfl

Es
meist
physik

Lamelle. In beiden letzteren Fällen ist die leichte Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten ein Umstand, welcher die Beobachtung wesentlich erschwert und die Beurtheilung, ob eine Ausbreitung oder Verdrängung stattfindet oder nicht, oft zur Unmöglichkeit macht; bei dieser Methode aber berühren sich die beiden Flüssigkeiten nur in einer fast unendlich dünnen Schicht; die Mischbarkeit oder chemische Einwirkung geht bedeutend langsamer vor sich und gestattet in den meisten Fällen noch ein sicheres Urtheil über die stattfindende Erscheinung. Man gestaltet die Vorbedingungen aus leicht ersichtbaren Gründen noch günstiger, wenn man eine durchsichtige Glasplatte freischwebend horizontal befestigt, bringt sodann die dünne benetzende Schicht an die untere Seite der Platte und beobachtet den Vorgang von oben durch die Platte hindurchsehend. Ferner ist es gut, nicht einen Tropfen der zweiten Flüssigkeit heranzubringen, sondern auch diese in einer sehr dünnen Schicht neben der ersten Schicht auszubreiten, bis sich beide Flüssigkeiten berühren. Man bemerkt dann fast immer die Ausbreitung der einen Flüssigkeitsschicht und das Zusammenziehen der anderen und ist die erstere immer dieselbe, welche, wenn der Versuch überhaupt möglich ist, sich auf der Oberfläche einer dickeren Schicht der anderen ausbreitet.

Endlich kann man dieselben Versuche anstellen, wenn man statt des festen Bodens einen flüssigen anwendet. Hat sich z. B. Oel in einer sehr dünnen Lamelle auf Wasser oder Glycerin ausgebreitet, und bringt man an diese etwas Alkohol oder Plateau'sche Seifenflüssigkeit, so sieht man, wie sie im Augenblick kreisförmig auseinanderdrängt, und zuletzt sich in einzelne kleine Tröpfchen, welche an der Oberfläche schwimmen, zusammenzieht.

§. 4.

Es ist jetzt leicht ersichtlich, wie häufig, wenn auch meist unbeachtet, derselbe Versuch im chemischen oder physikalischen Laboratorium oder im gewöhnlichen Leben

vor sich geht. Wenn man z. B. ein vorher mit Oel oder mit einer anderen fettigen Flüssigkeit gefülltes Gefäß von der verunreinigenden Schicht befreien will, welche an den Wandungen haften geblieben ist, und man gießt zu diesem Zweck Alkohol oder Seifenwasser in das Gefäß, so kann man leicht bemerken, wie das Oel sich in kleine Tröpfchen zusammen zieht, während der Alkohol oder das Seifenwasser die Wände bekleidet.

Aber auch sehr störend tritt derselbe Vorgang bei den Capillaritäts-Beobachtungen ein. Haben sich die Wände des Capillarrohres mit einer sehr dünnen Schicht der zu untersuchenden Flüssigkeit, vielleicht des Wassers, überzogen, so genügt namentlich beim Wasser oder bei wässrigen Salzlösungen, aus Gründen, die bald ersichtlich seyn werden, schon die Anwesenheit von Ammoniak-Alkohol-Aether-Dämpfen oder den Dämpfen fast aller anderen Flüssigkeiten in der umgebenden Luft, um die benetzende Flüssigkeitsschicht im Capillarrohr zu verdrängen und durch eine andere von geringerer Cohäsion zu ersetzen. Hierin findet die große Veränderlichkeit der Capillar-Erhebung des Wassers gegenüber der großen Beständigkeit des Alkohols in derselben Beziehung ihre Erklärung, da Alkohol, wie wir sehen werden, nur durch wenige Flüssigkeiten oder Dämpfe verdrängt wird, Wasser durch fast alle.

§. 5.

Theils mittelst der im §. 3 beschriebenen Methode, theils mittelst der directen Ausbreitung auf dickeren Flüssigkeitsschichten wurden einige Flüssigkeiten auf ihr gegenseitiges Verhalten untersucht. Bei der Methode der directen Ausbreitung wurde am besten die in der totalen Reflexion spiegelnde Oberfläche der Flüssigkeit, auf welcher die Ausbreitung vor sich gehen sollte, von unten her betrachtet. Es fand sich, daß die Erscheinung bedeutend allgemeiner ist, wie frühere Untersuchungen vermuthen ließen; denn es scheint fast keine Flüssigkeit zu geben, mit Ausnahme des Quecksilbers, das auch hier wieder isolirt steht, die sich nicht auf sehr vielen anderen Flüssigkeiten ausbreitet

und
and
Flüs
V
Salp
vitrio
Seife
äther
E
sen s
1)
Ober
breitu
ersten
2)
Beziel
der a
3)
Reihe
sich a
4)
Beziel
keiten
5)
hält, v
ihrer
ordnet
In
Capilla
geben
Beoba
1)
2)
3)
4)
5)

Poggen

und auf deren Oberfläche nicht die Ausbreitung sehr viel andrer vor sich geht. Zur Untersuchung gelangten folgende Flüssigkeiten:

Wasser, Glycerin, Ammoniak, Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Eisenchloridlösung, Salmiaklösung, Kupfervitriollösung, Kalilösung, Schwefelkohlenstoff, Plateau'sche Seifenflüssigkeit, Mohnöl, Terpentinöl, Alkohol, Schwefeläther, Essigäther, Benzin, Essigsäure.

Einige mittelst dieser Versuche erlangten Resultate lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Wenn sich ein Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen ausbreitet, so findet nie eine Ausbreitung der letzteren Flüssigkeit auf der Oberfläche der ersten statt.

2) Je zwei der untersuchten Flüssigkeiten stehen in der Beziehung zu einander, dafs sich die eine von beiden auf der anderen ausbreitet.

3) Es lassen sich die untersuchten Flüssigkeiten in eine Reihe zusammenstellen, so geordnet, dafs jede vorhergehende sich auf jeder nachfolgenden ausbreitet.

4) Die Geschwindigkeit der Ausbreitung scheint in naher Beziehung zu stehen zu dem Abstände, den zwei Flüssigkeiten in dieser Reihe von einander haben.

5) Diese Reihe ist dieselbe, wie diejenige, die man erhält, wenn die untersuchten Flüssigkeiten nach der Gröfse ihrer Capillar-Constanten $\left(\frac{G}{2r\pi} = \frac{H}{2} = \frac{a^2}{2} \varepsilon g = T = \alpha\right)$ geordnet werden.

In folgender Tabelle ist diese Reihe mit der Gröfse der Capillarconstanten, so weit mir dieselben bekannt sind, gegeben und bei jeder Constanten der Name des betreffenden Beobachters angeführt:

1) Schwefeläther	1,89	} Frankenheim
2) Essigäther	2,292	
3) Alkohol	2,496	
4) Benzin	2,78	
5) Terpentinöl	2,78	

6) Plateau'sche Seifenlösung	2,8	Plateau
7) Essigsäure	2,884	Bède
8) Mohnöl	3,05	} Guthrie
9) Schwefelkohlenstoff . . .	3,31	
10) Kalilösung	—	
11) Glycerin	4	Plateau
12) Salpetersäure	6,026	} Frankenheim
13) Schwefelsäure	6,623	
14) Salzsäure	7,026	
15) Ammoniak	—	
16) Kupfervitriol	—	
17) Wasser	7,58	Frankenheim
18) Salmiaklösung	—	
19) Eisenchloridlösung . . .	—	

§. 5.

Aus diesen Resultaten scheint der eine Hauptschluss gezogen werden zu können, dafs die Gröfse, oder vielmehr der Unterschied der Cohäsionen zweier Flüssigkeiten für die Ausbreitung der einen von ihnen auf der anderen von der gröfsten Bedeutung sey, dafs, wenn sich eine Flüssigkeit auf einer anderen flüssigen Oberfläche ausbreitet, die letztere immer eine gröfsere Cohäsion haben mufs, als die erste, eine Erscheinung, die eine leicht anzustellende Methode abgiebt, die Cohäsion einer Flüssigkeit ungefähr zu bestimmen; eine reine Glasplatte, ein Tropfen einer Flüssigkeit, deren Cohäsion bekannt ist, auf dieser Platte ausgebreitet, daneben eine dünne Schicht der zu untersuchenden Flüssigkeit bilden den ganzen Apparat. Es ist klar, dafs, je gröfser die Cohäsion einer Flüssigkeit ist, um so gröfser ist auch die Anzahl der Flüssigkeiten, die sich auf ihr ausbreiten. Auf Wasser breiten sich deshalb nicht allein fast sämtliche andere Flüssigkeiten aus, sondern auch deren Dämpfe, indem sie sich an seiner Oberfläche condensiren; dagegen breitet sich Schwefeläther auf fast allen Flüssigkeiten aus, ohne dafs bis jetzt eine Flüssigkeit bekannt ist, die sich auf ihm ausbreitet. Es ist der stö-

rende Einfluss dieses Gesetzes auf die Capillaritätsbeobachtungen oben angedeutet worden, man kann recht gut behaupten, dass die Schwierigkeit einer genauen Capillaritäts-Bestimmung mit der Gröfse der Cohäsion der zu untersuchenden Flüssigkeit zunimmt. Die Erfahrung bestätigt diese Behauptung; und es wird immer ein gutes Mittel seyn, um zu untersuchen, ob man es mit einer reinen Oberfläche zu thun hat, wenn man zusieht, ob sich eine Flüssigkeit geringerer Cohäsion (bei Wasser z. B. Oel) auf ihr ausbreitet.

§. 6.

Es würde aus obigen Resultaten der weitere Schluss gezogen werden können, dass unter Umständen auch eine Ausbreitung eines Tropfens einer Flüssigkeit auf ihrer eigenen Oberfläche eintreten kann, wenn nämlich der Tropfen eine höhere Temperatur, also eine geringere Cohäsion besitzt, wie der übrige Theil der Flüssigkeit. Eine solche Ausbreitung einer Flüssigkeit auf sich selbst tritt auch wirklich unter dieser Bedingung ein und lässt sich sehr gut beobachten, wenn man nach der in §. 3 beschriebenen Methode verfährt. Man bemerkt jedesmal, wie sich der kleine erwärmte Tropfen mit ziemlicher Geschwindigkeit ausbreitet, der kältere sich zusammenzieht.

§. 7.

Wenn eine Flüssigkeit mit größerer Cohäsion auf eine andere, nicht mit ihr leicht mischbaren, von geringerer Cohäsion, die sich auf ihr ausbreitet, gebracht wird, wobei sie, wie oben bemerkt, tropfenförmig oben liegen bleibt, so überzieht sich dieser Tropfen in seiner ganzen Ausdehnung mit einer äußerst dünnen Schicht der Flüssigkeit, auf der er ruht. Man kann zwar diese Schicht nicht sehen, aber ihr Vorhandensein ergibt sich daraus, dass, wenn man eine sehr geringe Menge der unteren Flüssigkeit auf die Oberfläche des Tropfens bringt, nicht eine Ausbreitung eintritt, sondern sich diese kleine Menge sehr langsam in die Ober-

fläche des Tropfens verläuft, während sie auf einen freiliegenden Tropfen derselben Flüssigkeit gebracht, sich augenblicklich ausbreitet. Ein Wassertropfen oder Glycerintropfen, der auf Oel, ein Oeltropfen, der auf Alkohol oder Plateau'scher Seifenflüssigkeit ruht, ist also immer schon mit einer dünnen Schicht der Flüssigkeit, in der er schwimmt, überzogen; auch ist kaum ersichtlich, daß, wenn sich einmal z. B. Oel wegen seiner geringeren Cohäsion auf Wasser ausbreitet, diese Ausbreitung nicht auch dann eintreten soll, wenn Wasser in Tropfenform auf Oel gebracht wird.

§. 8.

Eine eigenthümliche Abweichung von dem Verhalten der anderen Flüssigkeiten zeigt das Quecksilber. Während sich Oel, Benzin, Alkohol u. s. w. auf seiner Oberfläche ausbreiten, behalten Wasser oder Plateau'sche Seifenlösung Tropfenform bei. Wäre es der Unterschied der Cohäsionen allein, welche die Ausbreitung bedingt, so müßten sich alle Flüssigkeiten auf der Oberfläche des Quecksilbers ausbreiten. Daß dies nicht geschieht, zeigt, daß noch andere Bedingungen nöthig sind, um die Ausbreitung zu veranlassen. Es wird in Folgendem versucht werden, diese Bedingungen zu finden.

§. 9.

Wenn man auf eine ebene Flüssigkeits-Lamelle einen geschlossenen Faden legt und zerstört die Lamelle innerhalb desselben, so nimmt er, wie Mensbrugge nachgewiesen hat, sofort Kreisform an. Wäre der Faden vollkommen elastisch und könnte sich beliebig erweitern, so würde er seinen Umfang so lange erweitern, bis er das begränzende Drathgerippe berührt, und die Flüssigkeits-Lamelle sich in einzelne kleine Tropfen zusammengezogen hat. Es ist hier offenbar nicht ein selbstständiges Bestreben des Fadens, anzunehmen, seinen Umfang kreisförmig zu erweitern, sondern er erweitert ihn, gezwungen durch eine nach Außen normal zu seinem Umfang gerichtete, überall

gleich intensive Kraft, die wir mit Plateau die Oberflächenspannung der Flüssigkeits-Lamelle nennen wollen, und die in dem Bestreben derselben liegt, Tropfenform anzunehmen; wir wollen sie mit P bezeichnen. Jetzt denke man innerhalb des Fadens eine zweite ebene Flüssigkeits-Lamelle angebracht, mit der Oberflächenspannung $= Q$ (Fig. 12 Taf. VI).

Jeder Punkt des Fadens wird nach Außen gezogen mit einer Kraft $= P$, nach Innen mit einer Kraft $= Q$; beide Kräfte wirken in derselben Linie, nämlich in der Richtung des Radius aber entgegengesetzt, also wirkt als Resultante die Kraft $P - Q$. Dieselbe wird den Faden antreiben seinen Umfang zu erweitern, wenn P größer als Q ist, sie wird ihn antreiben, seinen Umfang zu verkleinern, wenn P kleiner ist als Q . Ein dritter Fall ist denkbar $P = Q$. Dann wird der Faden bei jedem Umfang, in jeder Gestalt im Gleichgewicht seyn.

Ist P größer als Q , hat also die äußere ringförmige Lamelle eine größere Oberflächenspannung wie die innere kreisförmige, so würde, vorausgesetzt, daß der Faden sich beliebig erweitern könnte, diese Erweiterung eintreten, die innere kreisförmige Lamelle würde am Faden haftend in demselben Maasse größer, wie sich dieser erweitert, die äußere ringförmige in demselben Maasse kleiner werden, bis der Faden das Drahtgerippe berührt; dann ist an Stelle der Flüssigkeits-Lamelle mit der Spannung P eine andere mit der geringeren Spannung Q getreten. Hierbei ist vorausgesetzt, daß die innere Lamelle am Faden haftet, d. h., daß die Adhäsion zum Faden größer ist, als ihre eigene Cohäsion. Wäre diese Bedingung nicht erfüllt, würde überhaupt keine Lamelle innerhalb des Fadens bestehen können.

§. 10.

Bei dem eben angegebenen Versuch übt der Faden selbst keinen bewegenden Einfluß aus; man kann, ohne Aenderung der Wirkung, die beiden Lamellen direct in

einer flüssigen Schicht zusammen stoßen lassen, und in der That erfüllt eine solche flüssige Schicht die Bedingungen, die vorhin an den Faden gestellt waren, nämlich die einer absoluten Biegsamkeit und der Fähigkeit, sich beliebig erweitern zu können. Die Bedingung bei dem vorigen Versuch, daß die Adhäsion der inneren Lamelle zum Faden größer seyn müsse, als ihre eigene Cohäsion, geht hier in die andere über, daß die Adhäsion der beiden Flüssigkeiten zu einander größer seyn muß, als die Cohäsion der inneren Lamelle.

Bezeichnet man die Adhäsion der beiden Flüssigkeiten mit A , so wären $P > Q$ und $A > Q$ die beiden Bedingungen, unter welchen die Erscheinungen eintreten, wie sie in §. 2, 3 und 4 beschrieben wurden. Was die erste Bedingung betrifft, so folgt aus den in §. 5 angegebenen Resultaten, daß die Erfahrung hier vollständig mit der Theorie übereinstimmt; was die zweite Bedingung über die Größe der Adhäsion angeht, so ist sie ebenfalls durch verschiedene Versuche bestätigt gefunden. Ein Glasplättchen z. B. mit Wasser benetzt und mit einer Oel-Oberfläche horizontal in Berührung gebracht, zeigt immer nach dem Abheben eine dünne Schicht Oel auf dem Wasser, welches die Platte benetzt, d. h. die Adhäsion des Wassers und Oels ist größer wie die Cohäsion des Oels. Auch würde gar nicht eine Flüssigkeits-Lamelle (Q) innerhalb einer andern (P) bestehen können, wenn nicht zugleich jener Bedingung genügt wäre.

§. 11.

Was endlich den Vorgang betrifft, der das eigentliche Thema dieser Untersuchung bildet, nämlich die Ausbreitung des Tropfens einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer andern, so wird es nach dem Vorhergehenden nicht mehr schwer werden, für denselben eine genügende Erklärung zu finden.

Angenommen zwei Flüssigkeiten mit verschiedener Oberflächen-Spannung C und c , (C sey die größere Spannung,

c die kleinere; dieselben beiden Zeichen mögen für die Flüssigkeiten selbst gelten), deren gegenseitige Adhäsion größer ist wie c , seyen so mit einander in Berührung gebracht, daß sich ein Tropfen der Flüssigkeit c auf der Oberfläche der Flüssigkeit C befindet (Fig. 13 Taf. VI), so wird die flüssige Kante, in welcher sich beide Flüssigkeiten berühren, und deren Durchschnitt der Punkt b sey, in Anspruch genommen durch 3 Kräfte: C in der Richtung von b nach a , c in der Richtung von b nach f und d in der Richtung von b nach g . C und c seyen durch Capillaritätsbeobachtungen bestimmt, über d ist nichts bekannt ¹⁾. Es muß angenommen werden (und Versuche, die ich mit der Spannung von flüssigen Lamellen, welches ich innerhalb anderer Flüssigkeiten befinden, angestellt habe, unterstützen diese Annahme), daß d stets kleiner wie C sey. Es hat aus theoretischen Gründen Wahrscheinlichkeit für sich, daß an der Berührungsschicht zweier Flüssigkeiten die Differenz der beiden Cohäsionen oder Spannungen herrschen wird, d. h. daß d durch $C - c$ dargestellt werden kann. Es ist dies eine Annahme, die jedenfalls der experimentellen Berichtigung bedarf, aber so lange eine solche nicht da ist, anderen Hypothesen vorzuziehen seyn wird. Bei dieser Annahme wäre die flüssige Kante b nach einer Seite in Anspruch genommen durch die überwiegend große Kraft c , nach zwei anderen Richtungen bf und bg , die den Winkel α mit einander einschließen mögen, durch zwei kleinere Kräfte c und $C - c$. Es wird nicht anders Gleichgewicht eintreten können, als wenn α sehr klein oder $= 0$ wird, also der Tropfen c sich ausbreitet.

Wird ein Tropfen der Flüssigkeit C auf die Oberfläche der Flüssigkeit c gebracht (Fig. 14 Taf. VI), so wird die flüssige Kante b genau denselben Kräften unterworfen seyn, wie im vorigen Falle und es wird, unter derselben Annahme über die Größe der Kraft d nur dann Gleichgewicht

1) Ich erinnere mich keiner Untersuchung, welche die Frage zu lösen sucht, welche Oberflächenspannung in der Berührungsschicht zweier verschiedener Flüssigkeiten herrscht.

eintreten, wenn $\alpha = 0$ geworden ist, also die Flüssigkeit sich in einer sehr dünnen Schicht über den Tropfen hin ausbreitet. Auch dieser Schluss ist durch die beschriebenen Versuche bestätigt.

§. 12.

Bemerkenswerth ist die Bedingung, dass die Adhäsion der beiden Flüssigkeiten zu einander größer seyn muss, als die kleinere Cohäsion, sie giebt uns Aufschluss über das eigenthümliche Verhalten des Quecksilbers (s. §. 9). Denn während fast alle Flüssigkeiten, zu je zweien geordnet, dieser Bedingung genügen und deshalb mit einander in Berührung gebracht, die Erscheinung der Ausbreitung zeigen, hat das Quecksilber zu einigen Flüssigkeiten, wie z. B. Oel, Benzin, Aether eine Adhäsion, die größer ist als deren Cohäsion, zu anderen Flüssigkeiten, wie Wasser oder Seifenlösung eine Adhäsion, die kleiner ist wie deren Cohäsion. Die ersteren Flüssigkeiten breiten sich deshalb auf Quecksilber aus, letztere nicht.

§. 13.

Fassen wir noch einmal zum Schluss die Resultate dieser Untersuchung zusammen:

1) Wenn sich ein Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen ausbreitet, so findet nie eine Ausbreitung der letzteren Flüssigkeit an der Oberfläche der ersteren statt.

2) Je zwei Flüssigkeiten, welche der Bedingung genügen, dass ihre gegenseitige Adhäsion größer ist, wie die Cohäsion derjenigen von ihnen, bei welcher dieselbe die kleinere ist, stehen in der Beziehung zu einander, dass sich ein Tropfen der Flüssigkeit mit geringerer Cohäsion auf der Oberfläche der anderen ausbreitet.

3) Ein Tropfen der letzteren dagegen behält, auf die Oberfläche der ersteren gebracht, Tropfenform bei und überzieht sich mit einer dünnen Schicht der ersten Flüssigkeit.

4) Sämmtliche Flüssigkeiten, welche der oben angegebenen Bedingung über die Gröfse der Adhäsion genügen, lassen sich daher in eine Reihe ordnen, in welcher jede vorhergehende Flüssigkeit sich auf jeder folgenden ausbreitet, nie umgekehrt.

5) Diese Reihe ist dieselbe, wie diejenige, die man erhält, wenn man dieselben Flüssigkeiten nach der Gröfse ihrer Capillaritäts-Constanten ($\frac{G}{2r\pi} = \frac{H}{2} = \frac{a^2}{2} \varepsilon g = T = \alpha$) ordnet, die kleinste Constante voran.

6) Die Erscheinung der Ausbreitung tritt um so deutlicher ein, je geringer die Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten und je gröfser der Unterschied ihrer Cohäsionen ist.

7) Man kann die Ausbreitung einer Flüssigkeit auf ihrer eigenen Oberfläche herbeiführen, wenn man einen Tropfen von höherer Temperatur auf die Oberfläche der übrigen Flüssigkeit von niedrigerer Temperatur bringt.

8) Es ist um so schwieriger die Oberfläche einer Flüssigkeit rein zu erhalten, je gröfser die Cohäsion derselben ist.

III. *Ueber einige neue Antimonmineralien von Wolfach in Baden. Nebst analytischen Beiträgen von Theodor Petersen.*

Unter den ehemals so reichhaltigen Erzgängen des Kinzigtalgebietes in Baden nimmt der St. Wenzelgang bei Wolfach eine hervorragende Stelle ein. Nirgends sind in dieser für Silber-, Antimon-, Wismuth-, Kobalt- und Nickelmineralien classischen Gegend auf kurzer Erstreckung so reiche Silbererze vorgekommen wie hier, und das prachtvolle Antimonsilber und silberreiche Fahlerz von da gehören namentlich zu wohl geschätzten Schaustücken der Sammlungen.

Nachdem die Untersuchung von einer Reihe bemerkenswerther Objecte, welche auf den Gängen von Wittichen vorgekommen sind, durchaus Befriedigendes ¹⁾ ergeben hatte, durfte der König der Erzgänge des Schwarzwaldes, St. Wenzel bei Wolfach, wohl nicht unberücksichtigt bleiben. Das in ihn gesetzte Vertrauen ist in der That reichlich belohnt worden. Hr. Prof. Sandberger, der ein so großes Verdienst um die Mineralogie und Geognosie Badens sich erworben, hat auch in diesem Falle das Material vorher sorgfältig gesichtet und zur speciellen Bearbeitung vornehmlich die Selb'schen ²⁾ Originalstücke des Carlsruher Mineralien-cabinets benutzt. Die von mir gewonnenen analytischen Resultate, bei deren Ausführung ich von Hrn. R. Senfter mehrfach unterstützt wurde, werden in einer eingehenden Arbeit Sandberger's über den Wenzelgang ihre Verwendung finden, im Folgenden habe ich jedoch die hervorragenden neuen Mineralien einer besonderen Betrachtung unterzogen.

Die uralte, aus einem Querstollen und einem Tage-schachte bestehende fürstl. Fürstenberg'sche Grube St. Wenzel, in dem bei Ober-Wolfach in das Hauptthal der Wolf eintretenden Seitenthälchen des Frohnbach $\frac{1}{2}$ Stunde weit aufwärts gelegen, wurde 1760 von dem Fürstenberg'schen Bergschreiber Kapff wieder aufgethan und ergab in den ersten Jahren eine sehr reiche Ausbeute. Bei der geringen Erstreckung des bauwürdigen Ganges konnte indessen eine rasche Abnahme des Erzreichthums nicht ausbleiben. Der Bergbau wurde zwar erst 1823 ganz eingestellt, aber schon geraume Zeit vorher war wenig mehr gefördert worden. In dem Zeitraum von 1766 bis 1818 sind nach Vogelgesang ³⁾ auf der Grube Wenzel im Ganzen für

1) Vergl. die Arbeiten von Sandberger und mir im neuen Jahrbuch für Mineral, und in diesen Ann. 1868 und 1869.

2) Selb hat in seiner »geognostischen Beschreibung des Kinzighthales« in den Denkschriften der vaterl. Gesellsch. der Naturforscher Schwabens Bd. I, S. 373 ff. vom Jahre 1805 zuerst über dieses Erzgebiet berichtet

3) Geogn. Bergm. Beschreibung des kinzighthaler Bergbaues S. 112.

etwas mehr wie Fl. 400000 Silber und Schanstuffen ausgebracht worden.

Der nach Selb $\frac{1}{2}$ bis 2' mächtige Gang ist ohne Sahlband mit dem Nebengestein fest verwachsen. Das Nebengestein ist Gneifs, und zwar tritt derselbe in verschiedenen Varietäten, fein- und grobkörnig, streifig und schiefrig auf und ist bei Berührung mit dem Erzgange gebleicht. Nach der Verschiedenartigkeit des Gneifses ist auch Streichen, Fallen und Erzreichthum des Ganges sehr verschieden. Nur im oligoklasreichen körnigen und glimmerreichen schiefrigen Gneifse war er erzführend, im orthoklasreichen körnigen und körnig streifigen Gneifs dagegen erzarm; der orthoklasreiche Gneifs hat nämlich die Erzführung fast gänzlich abgeschnitten. Der Gang streicht beiläufig Hor. 10 und Hor. 12 und fällt zickzackförmig, unregelmässig O. und W. mit 70 bis 80° ein. Sandberger nimmt dem Alter nach folgende Formationen auf demselben an:

- 1) Die edle Quarzformation, untergeordnet.
- 2) Die klineöditische Bleizinkformation. Sie ist lokal als Kalkspathsilberformation ausgebildet.
- 3) Die barytische Bleiformation.
- 4) Die Formation der edlen Geschieke.

Kalkspath ist als Gangaufüllung stellenweise vorwiegend. Während auf den Wittichener Gängen Antimon beinahe fehlt — es konnte nur sporadisch von mir constatirt werden —, sind hier gerade die hervorragendsten Mineralien Antimonverbindungen. Dahingegen tritt Kupfer sehr zurück und Wismuth scheint ganz zu fehlen. Ueberhaupt sind folgende Metallverbindungen auf Wenzel vorgekommen: Fahlerz, Kupferkies, Antimonsilber, gediegen Silber, Pyrrargyrit, Sprödglasserz, Polyargyrit (neu), Plagionit, Silberglanz, Bleiglanz, Antimonglanz und als Seltenheit Antimonblüthe, Antimonarsennickel, Wolfachit (neu), Geierit und Eisenkies.

Bis auf das Antimon konnten alle diesen Mineralien angehörenden Metalle in den mit Erzen imprägnirten Hornblendeschiefern, auch der Baryt im Nebengestein nachgewiesen werden; eine Gangaufüllung in Folge von Auslaugung

des Nebengesteins wird dadurch sehr wahrscheinlich. Ferner findet die Formation der edlen Geschicke, wozu die reichen Silbererze Pyrargyrit, Sprödglasserz, Polyargyrit und Silberglanz gehören, durch Einwirkung hepatischer Flüssigkeiten, vielleicht Schwefelbaryumlösung, ihre einfachste Erklärung. Woher aber Antimon und Silber in so reichlicher Menge gekommen, darüber fehlen bis jetzt die Anzeichen gänzlich.

Antimonsilber.

Antimonsilber oder Discrasit wurde zuerst von Selb als eigenthümliches antimonhaltiges Mineral zu Wolfach erkannt und als blättriges und körniges unterschieden. Es ist zur Blüthezeit des Bergbaus zu Wolfach reichlich vorgekommen, sogar in Blöcken bis zu $\frac{1}{2}$ Centner schwer. Nächst Wolfach war für beide Abänderungen Andreasberg bemerkenswerther Fundort, auch ist es noch an einigen anderen Orten, zu Allemont in Frankreich, zu Guadalcanal in Spanien, in Chile und Mexico gefunden worden.

Das Antimonsilber war das wichtigste Erz des Wenzelganges. Es ist sehr häufig von Rothgülden und gediegen Silber umgeben, daneben wird silberfreier Bleiglanz angetroffen. Sandberger machte die sehr interessante Beobachtung, dafs sich Rothgültigerz und gediegen Silber zunächst zwischen dem Antimonsilber und dem gangausfüllenden Kalkspath und Baryt abgesetzt und dafs diese Bildungen sich weiter in Klüften des Baryts und in Drusenräumen ausgebreitet haben. In diesen, oft dendritischen oder plattenförmigen Bildungen kommen Rothgülden, Silberglanz, gediegen Silber und Polyargyrit in Drusenräumen dicht neben einander vor und ebenso erscheint der Baryt in der Umgebung des Antimonsilbers oft prachtvoll roth und schwarz gefleckt von der Imprägnation mit dunkelrothem Rothgültigerz und dem schwarzen Silberglanz herrührend. Die von Sandberger beobachteten Pseudomorphosen von Rothgülden und feinkörnigem Silber nach Antimonsilber sind genetisch sehr lehrreich.

Stibiotriargentit.

Blättriges Antimonsilber.

Blättriges Antimonsilber hat Rammelsberg von der Grube Gnade Gottes zu Andreasberg untersucht. Er fand bei drei Proben von 9,729 bis 9,770 Spec. Gew.

72,34	}	Im Mittel 72,44 Proc. Silber.
72,36		
72,62		

Meine Silberbestimmungen ergaben:

70,17	}	Im Mittel 71,52 Proc. Silber.
72,55		
73,13		

Antimon einmal 27,20 Procent.

Ueberdies fand ich Spuren von Eisen, Zink und Schwefel, sowie sehr schwach von Kupfer und Arsen, letzteres auch Rammelsberg. Das spec. Gew. des Materials von der ersten Silberbestimmung betrug 9,611 bei 15° C.

Für das reine großblättrige Antimonsilber von 9,611 bis 9,770 spec. Gewicht gelten daher folgende mittlere Versuchszahlen:

	Andreasberg	WVolfach
	Rammelsberg	Petersen
Silber	72,44	71,52
Antimon	—	27,20

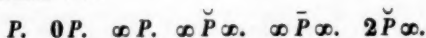
Die Formel Ag^3Sb verlangt aber

Antimon	27,35
Silber	72,65
	<hr/> 100,00.

Die Mischung des Antimonsilbers ist ziemlichen Schwankungen ausgesetzt. Schon Selb bestimmte, freilich bei Anwendung alter Methoden, den Silbergehalt zwischen 70 bis 75 Proc. und Rammelsberg den einer anderen blättrigen Parthie von 9,851 spec. Gewicht in drei Versuchen zu

74,42	}	Mittel 74,46 Proc.
74,67		
75,28		

Am blättrigen Antimonsilber kommen folgende rhombische Formen vor:



∞P und $\infty \check{P} \infty$ sind vertical gefurcht, Zwillings-, Drillings-, Vierlings-Bildungen gewöhnlich. An der Oberfläche der Stücke wird zuweilen ein sehr dünner, wie vergoldet aussehender Ueberzug von Antimonoxyd bemerkt.

Stibiohexargentit.

Feinkörniges Antimonsilber.

Beträchtlich silberreicheres Antimonsilber hat sich in feinkörnigen, knolligen Massen ebenfalls zu Andreasberg und Wolfach gefunden. Rammelsberg fand letzteres 10,027 schwer.

Es krystallisirt ebenfalls rhombisch, dem großblättrigen ähnlich, doch ist ein Isomorphismus bei dem sonst recht verschiedenen Habitus wohl fraglich. Sandberger beobachtete: $P. \ 0P. \ \infty P. \ \infty \check{P} \infty. \ 2\check{P} \infty.$ Pyramidale Krystalle $P. \ 2\check{P} \infty$ sind am gewöhnlichsten, ∞P und $\infty \check{P} \infty$ kommen nicht selten in Zwillings-, Drillings-, Vierlings-Bildungen vor.

Die Zusammensetzung Ag^6Sb dieses Körpers ging schon aus den Versuchen von Klaproth hervor, welcher 84 Proc. Silber fand. In Uebereinstimmung damit sind die späteren Analysen von Plattner und Rammelsberg ausgefallen.

	Andreasberg Plattner	Wolfach Rammelsberg	Ag^6Sb
Antimon	15,0	15,81	15,84
Silber	84,7	83,85	84,16
	<hr/> 99,7	<hr/> 99,66	<hr/> 100,00.

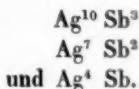
Grobkörniges Antimonsilber.

Das blättrige Antimonsilber Ag^3Sb wird sowohl zu Andreasberg, wie nach Sandberger's Beobachtungen zu Wolfach, zuweilen von schaligen silberreicheren Bildungen

umhüllt mit leeren Zwischenräumen zwischen den Schalen. Diese Aussonderungen sind körniger wie die blättrigen Kerne und bisweilen noch von körnigem gediegen Silber umgeben. Es hat also hier eine Anreicherung und Ausscheidung von Silber stattgefunden. Eine Probe zeigte 9,960 spec. Gewicht und enthielt, abgesehen von Spuren von Eisen, Zink, Schwefel und Arsen,

Antimon	23,06
Silber	76,65
	<hr/> 99,71.

Ältere Analytiker, Abich der Vater, Vauquelin und Klaproth fanden für solches blättrig körniges und grobkörniges Antimonsilber 75 bis 78 Proc. Silber, entsprechend den Verhältnissen



Auch die letztere einfachste Formel, welche 77,98 Proc. Ag erfordert, bin ich nicht geneigt im Besonderen anzunehmen, ich halte vielmehr diese Bildungen für Uebergangsglieder oder Mischungen von $\text{Ag}^9 \text{Sb}$ und $\text{Ag}^6 \text{Sb}$. Mit den im reinsten grobsblättrigen Antimonsilber kann man körnigere Ausscheidungen bemerken, welche dann immer silberreicher sind, wie das andere Material.

Die Scheidung von Silber und Antimon ist mit Salpetersäure schwierig. Ein gutes Resultat habe ich bei dem Antimonsilber in folgender Weise erhalten. Das pulverisirte Material wird in einem kleinen Kölbchen durch reine rauchende Salpetersäure im Wasserbade allmählig vollkommen oxydirt. Das neben Antimonsäure in geringer Menge anfänglich ausgeschiedene hellgelbe antimonsaure Silber wird mit der Zeit durch Abgabe des Silbers beinahe oder ganz weifs. Alsdann, wenn auch ein grofser Theil der Salpetersäure abgedunstet ist, werden 2 Vol. mäfsig concentrirte Salzsäure zugemischt und kurze Zeit weiter erwärmt, bis die Flüssigkeit ganz geklärt und das Chlorsilber sich abgesetzt hat. Die Antimonlösung wird darauf klar abdecantirt

und das rückständige Chlorsilber noch mehrere Male mit Salz-Salpetersäure behandelt, bis man vergewissert ist, daß es keine Antimonsäure mehr einschließt. Ist ein wenig Chlorsilber mit abdecantirt worden, so wird die Antimonlösung gelinde warm gehalten und, wenn ganz klar geworden, nochmals von dem wenigen Chlorsilber abdecantirt und letzteres wie oben behandelt. Die saure Antimonlösung wird bis zur Trübung gehörig mit Wasser verdünnt, darauf das Antimon mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit muß eine geraume Zeit, etwa einen Tag lang stehen, um alles Antimon als Schwefelantimon auszuschcheiden. Ist der Antimongehalt eines Erzes geringer wie im Antimonsilber, so gelingt die besprochene Trennung noch leichter, die später folgende Analyse des Polyargyrites wurde auf diese Weise ausgeführt.

Auf alle Fälle, besonders aber bei hohem Antimongehalt ist die Trennung des Antimons (Arsens und Zinns) von Silber (Kupfer, Blei u. s. f.) am sichersten mit Schwefelkalium oder Schwefelnatrium (nicht Schwefelammonium). Das Erz wird mit rauchender Salpetersäure oxydirt, im Wasserbade zur Trocknifs gebracht, darauf mit hinreichend einfach Schwefelalkali mehrere Stunden im Wasserbade digerirt. Alles Antimon (Arsen, Zinn) ist in Lösung und kann nunmehr von den ungelösten Schwefelmetallen leicht geschieden werden. Schwefelnickel ist jedoch ein klein wenig in Schwefelkalium auflöslich. Das ausgebrachte Schwefelantimon oxydire ich immer vorsichtig mit rauchender Salpetersäure und wiege als Sb. Vorher befreie ich das Schwefelantimon durch Schwefelkohlenstoff von mitgefallenem Schwefel, trockne bei 100° und wäge.

Um sehr kleine Mengen von Zink neben Eisen zu entdecken, fällt man das Eisen als Oxyd mit Ammoniak oder essigsauerm Ammon. Die Zinkauflösung wird mit ein Paar Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit im Proberöhrchen versetzt und letzteres verkorkt, damit keine Oxydation und Trübung des Schwefelammoniums entsteht. Man bemerkt

einen kleinen Niederschlag von voluminösem Schwefelzink oftmals erst nach 1 bis 2 Tagen. Es wird im selben verkorkt gehaltenen Röhrchen durch Decantation gewaschen, endlich im kleinen Porcellantiegel vorsichtig geröstet, zuletzt mit etwas kohlensaurem Ammon und als Zinkoxyd gewogen. Mit Phosphorsalz oder Borax giebt Zinkoxyd bekanntlich eine, besonders beim kurzen Anblasen schwach gelbliche geflatterte Perle.

Zink ist in den Wolfacher Antimonmineralien gewöhnlich in geringer Menge vorhanden, was ich indessen leicht erklärlich finde, da das von H. Rose untersuchte Silberfablerz der alten edlen Quarzformation 3,10 Proc. Zink führt.

Ich war in dieser Zeit öfters in der Lage, spezifische Gewichte mit sehr kleinen, mehrmals nur 0,3 Grm. betragenden Mengen von Erz ausführen zu müssen. Ich bediene mich zu dem Ende eines sehr gut gearbeiteten Fläschchens von 20 bis 25 Grm. Wassercapacität. An demselben ist der Glasstöpsel sehr sorgfältig eingerieben und schließt genau ohne zwischenliegende Vertiefung an den Rand des Fläschchens, der auch noch oben matt geschliffen ist, um das kleinste Wassertröpfchen daran bemerken zu können. Der Glasstöpsel ist massiv und halb so lang wie das Fläschchen hoch, seine Endfläche ebenfalls matt geschliffen. Es ist ferner ein sehr feines Haarröhrchen hindurchgebohrt von minimaler Wassercapacität. Die zu prüfende Substanz wird wie gewöhnlich im trocknen Gläschen gewogen, dann etwas Wasser aufgefüllt, erwärmt bis die Substanz ganz luftfrei geworden, erkalten gelassen und mit ausgekochtem destillirten Wasser aufgefüllt. Ich trockne schliesslich auch die matte Endfläche des Stöpsels ab, wonach die kleine Wassersäule im Capillar-Röhrchen eben mit nach oben gewölbtem Meniscus zu Tage tritt. Nun sehe ich auf die Uhr, setze auf die Waage, wiege aus, notire die bei der Wägung verflossene Zeit und bemerke, wie weit die Flüssigkeit im Capillar-Rohr zurückgegangen, nehme von der Waage ab

und theste sofort die Temperatur des Wassers im Fläschchen. Verfährt man ebenso beim Wiegen des Wassers allein, resp. sucht man die soeben erwähnten Beobachtungen bei der Wägung für dieselbe Zeit und dasselbe Zurücktreten der Flüssigkeit im Capillar-Röhrchen einzurichten, notirt schliesslich wieder die Temperatur des Wassers und bringt die etwaige Differenz nach bekannten Tabellen in Anrechnung, so kann man, besonders bei Wiederholung des Versuchs, auch bei sehr kleinen Mengen von Substanz auf ein bis auf die dritte Decimale genaues Resultat rechnen.

Polyargyrit.

Unter den mir von Hrn. Sandberger zur Untersuchung übergebenen Wolfacher Stücken befanden sich einige kleine undeutliche Krystalle eines silberglanzähnlichen, anscheinend rhombischen Körpers, welche indessen weder auf Silberglanz noch auf die beiden anderen Formen des trimorphen Schwefelsilbers, den von Kenngott beschriebenen und nach den oft stachelartig gebogenen Auswüchsen benannten, häufig sehr flächenreichen, nur auf der Grube Himmelsfürst zu Freiberg und zu Joachimsthal gefundenen rhombischen Acanthit, oder den gleichfalls rhombischen Daleminzit Breithaupt's bezogen werden konnten.

Für die in Rede stehende Substanz konnte ich alsbald einen Antimongehalt constatiren, ganz ebenso an einer zweiten mir von Sandberger zur Verfügung gegebenen Portion. Da ich die untersuchten Kryställchen vorher sorgfältig gemüstert und kein Rothgülden daran wahrgenommen hatte, so kam ich sehr bald zu der Ueberzeugung, dass hier ein interessantes neues Glied der Rothgüldenreihe vorliegen müsse, dessen Aehnlichkeit mit Schwefelsilber eben von dem starken Zurücktreten des Schwefelantimons herrühre. Endlich gelang es Hrn. Sandberger bei einem glücklichen Schlage schöne reguläre Krystalle, verschieden von Wolfacher Gläserz, blofszulegen und die Neuheit dieses interessanten Minerals, das auch Breithaupt beim ersten Anblick für »absolut neu« erklärte, konnte nunmehr nicht länger

angezweifelt werden. Ich bezeichne dasselbe als »Polyargyrit« oder »Weichglaserz.«

Versuche.

1. Angewandt 0,1268 Gr.
 Ag Cl 0,1291 Gr. = 76,63 Proc. Ag.
- 2a. Angewandt 0,3002 Gr. Spec. Gew. bei 18°, 2 C. 6,933 bis 7,014.
- 2b. Angewandt 0,2954 Gr.
 Ag Cl 0,3013 Gr. = 76,77 Proc. Ag.
 $\overset{''''}{\text{Sb}}$ 0,0255 Gr. aus 0,0348 Gr. $\overset{''''}{\text{Sb}}$.
 Zn 0,0010 Gr.
 $\overset{''}{\text{Fe}}$ 0,0015 Gr.
 Blei Spur, Arsen geringe Spur.
3. Angewandt 0,2640 Gr.
 Ag Cl 0,2766 Gr. = 78,85 Proc. Ag.
 Ba S 0,2844 Gr. = 14,78 Proc. S.

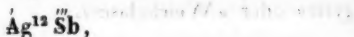
Ich halte die zu den Proben 1 und 2 verwendete Substanz für am reinsten; bei der letzteren dürfte vielleicht ein wenig Glaserz beigemischt gewesen seyn und hiervon der etwas höhere Silbergehalt kommen. Auch war bei derselben die Bleireaction am deutlichsten, welche ich mit aus einem Kanalstücke entnommenen Silberglanze noch stärker erhielt. In der folgenden Zusammenstellung wurde daher Silber im Mittel aus 1. und 2. angenommen.

Antimon berechnet sich aus dem sorgfältig mit Schwefelkohlenstoff extrahirten $\overset{''''}{\text{Sb}}$ zu 7,12 Proc., aus dem daraus erhaltenen $\overset{''''}{\text{Sb}}$ zu 6,84 Proc., im Mittel 6,98 Proc. Das Zink dürfte vielleicht noch eine Kleinigkeit mehr betragen, da es schwer ist, so kleine Mengen Zinkoxyd, durch Abröstung von Schwefelzink ausgebracht, zu ermitteln. Blei konnte ich nicht bestimmen.

Von einer nur einmal bemerkten Spur von Arsen abgesehen, ergab daher der untersuchte Polyargyrit folgende Mischung:

Schwefel	14,78
Antimon	6,98
Silber	76,70
Blei	Spur
Eisen	0,36
Zink	0,30
	<hr/> 99,06.

Die dem am besten entsprechende Formel



welche erfordert:

$$\begin{array}{rcl} \text{Ag}^{24} & = & 2592 - 78,16 \\ \text{Sb}^2 & = & 244 - 7,37 \\ \text{S}^{15} & = & 480 - 14,47 \\ \hline & & 3316 \quad 100,00 \end{array}$$

kann daher wohl kaum zweifelhaft seyn.

Es ist gewiß beachtenswerth, daß Sb noch von 12 Ag gebunden werden kann. Uebrigens mag gleichzeitig daran erinnert werden, daß der Algodonit, Arsenikkupfer von Algodones in Chili nach Field ¹⁾ Cu^{12}As oder Cu^6As ist, in welchem Falle also dem Antimon gleichwerthiges Arsen ebenfalls mit der 6-, resp. 12fachen Menge basischen Metalles verbunden vorkommt.

Das Krystallsystem des nach drei Richtungen rechtwinklig spaltbaren Polyargyrits ist regulär mit cubo-octaëdrischem Typus, und zwar beobachtete Sandberger die meistens etwas verzerrten Formen $O. \propto O \propto. \propto O. mOm$. An antimonfreiem Wolfacher Silberglanz kommen $\propto O$ und mOm nach Sandberger nicht vor.

Die Farbe des neuen Minerals ist beinahe eisenschwarz bis dunkelbleigrau. Es ist metallglänzend und sehr geschmeidig, so zwar, daß es dem Pulverisiren hartnäckig widersteht, wie Glaserz, sich vielmehr beim Drücken ausplattet. Der Strich ist schwarz, das Pulver schwarzgrau.

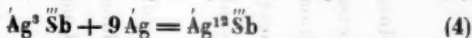
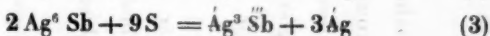
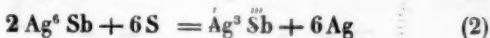
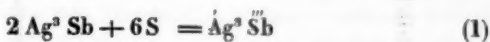
Härte 2,5. Das spec. Gewicht wurde im Mittel zu 6,974 gefunden.

Vor dem Löthrohr ist der Polyargyrit leicht zu einer schwarzen Kugel schmelzbar. Weiter giebt er Antimonrauch aus und schließlicb bleibt ein etwas sprödes Silberkorn. Von Salpetersäure wird das Mineral unter Abscheidung von wenig Schwefel schwierig aufgelöst. Rauchende Salpetersäure bewirkt leichte Lösung unter Abscheidung

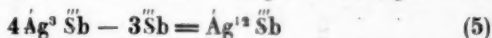
1) Quart. Journ. of the chem. soc. of London X, 289.

von durch antimonsaures Silber mehr oder weniger gelblich gefärbter Antimonsäure.

Der Polyargyrit kommt über Rothgülden und unter Silberglanz und gediegen Silber in nächster Nachbarschaft des Antimonsilbers vor. Die Bildung dieser drei Körper erklärt sich nach Sandberger's Beobachtungen in sehr schöner Weise aus dem Antimonsilber, worauf offenbar hepatische Wässer einwirkten. Sehr gewöhnlich wurde das Antimonsilber in Rothgülden, gediegen Silber und Glaserz, seltener in Polyargyrit verwandelt, wie folgende Gleichungen zeigen.



Polyargyrit wird indessen noch besser aus dem Pyrrargyrit abgeleitet, dem durch Schwefelalkalien oder Schwefelbaryum — einfach Schwefelcalcium ist in Wasser so gut wie unlöslich ¹⁾ — mehr oder weniger ^{'''}Sb entzogen wurde.



In nachstehendem Schema sind die bekannten natürlichen Glieder der Sulfoargentoantimonide bis zum Argentit verzeichnet:

1) Siehe meine Arbeit über den Sodaproceß im 7. Bericht des Offenbacher Vereins für Naturkunde S. 117.

			Spec. Gewicht
Miargyrit	Ag Sb	Monoklinoëdrisch	5,4 — 5,5
Pyrargyrit (Rothtülligerz)	Ag ⁸ Sb	hexagonal	5,7 — 5,9
Stephanit (Sprödglasserz oder Melanglanz)	Ag ⁶ Sb	rhombisch	6,2 — 6,3
Polybasit (Engglanz)	Ag ⁹ Sb	hexagonal	6,0 — 6,2 ¹⁾
Polyargyrit (Weichglaserz)	Ag ¹² Sb	regulär	6,974 Petersen
Schwefelsilber	Ag		
Argentit von Freiberg		regulär	7,296 Dauber
Acanthit von Freiberg		rhombisch	7,196 Dauber
Daleminzit von Freiberg		rhombisch	7,02 Breithaupt.

1) Das spezifische Gewicht ist offenbar wegen des gewöhnlich mehrere Procent betragenden Kupfergehaltes so niedrig; es würde sonst wohl 6,5 betragen. Auch enthält der Polybasit oft viel ^{Ag} neben ^{Sb}.

Dafs noch Glieder mit mehr Schwefelsilber als Ag^{12}Sb (etwa Ag^{15}Sb , Ag^{18}Sb ...) bestehen, ist nicht unmöglich, aber kaum mehr wahrscheinlich.

Zwei den obigen nahe stehende Körper, in denen Silber und Blei zusammen vorkommen,

Brogniartit R^3Sb ($\text{R}^3 = \text{Pb} + \text{Ag}$)

Freieslebenit (Schilfglaserz) R^9Sb^4 ($\text{R}^9 = 5\text{Pb} + 4\text{Ag}$)

passen nicht in obige Reihe. Die Verbindungen des Schwefelbleis mit Schwefelantimon weichen aber überhaupt in der Mischung von den betreffenden Silberverbindungen ab. So begegnen wir im Plagionit der ungewöhnlichen Mischung Pb^5Sb^4 .

Außerdem besteht unter Berücksichtigung der besten Analysen folgende Reihe:

Zinckenit	Pb	Sb
Jamesonit	Pb^2	Sb^1
{ Boulangerit	Pb^3	Sb
	Pb^3	{ Sb
	Cu	
Meneghinit	Pb^4	Sb
Geokronit	Pb^5	Sb
Kilbrickenit (?)	Pb^6	Sb

Geierit.

Mit diesem Namen bezeichnete Breithaupt ein eigenthümliches derbes, schwefelhaltiges Arseneisen, welches zu Geier im Erzgebirge mit Arsenkies vorgekommen ist. Neben

1) Wird auch wohl Pb^3Sb^2 angenommen. Eine neuere Analyse von Burton (*Silliman, Americ. Journ. t. XLV*) bestätigt indessen Pb^3Sb . Zum Jamesonit ist auch der Heteromorphit oder das Federerz zu rechnen.

die von Behncke¹⁾ ausgeführte Analyse dieses 6,24 bis 6,32 schwer befundenen Körpers stelle ich noch die eines anderen schwefelarmen Arsenkieses von der Grube Felicitas zu Andreasberg von Jordan²⁾.

	Geierit von Geier. Behncke	Geierit von Andreasberg. Jordan
Schwefel	6,07	8,35
Arsenik	58,94	55,00
Antimon	1,37	—
Eisen	32,92	36,44
	<hr/> 99,30	<hr/> 99,79.

Auch das von Hoffmann³⁾ als »Arsenkies von Schladming in Steiermark« untersuchte Erz von der Zusammensetzung

Schwefel	5,20
Arsen	60,41
Eisen	13,49
Nickel	13,37
Kobalt	5,10
	<hr/> 97,57

dürfte in die Kategorie des Geierits gehören. In einem vielleicht gemengten Erz von Tanne am Harz fand Hoffmann sogar 11,05 Proc. Schwefel.

Die im grofskörnigen Kalkspath der Grube Wenzel in kleinen Knauern eingelagerte, oftmals mit Bleiglanz verwachsene Verbindung erscheint äufserlich wie Arsenkies. Auch die kleinen netten Kryställchen haben die Formen des rhombischen Arsenkieses $\propto P, \frac{1}{4}P\infty$.

Dessen ungeachtet fand ich noch etwas weniger Schwefel wie Behncke und dem entsprechend hohes specifisches Gewicht, ferner nicht unbedeutend Antimon und Kobalt. Für das eigenthümliche Mittelglied zwischen Arsenkies und Arsenkalkies von der Form des ersteren, in der Mischung aber dem zweiten sich nähernd, die besondere Bezeichnung »Geierit zu

1) Diese Ann. Bd. XCVIII. S. 184.

2) Journ. f. prakt. Chem. Bd. X, S. 436.

3) Diese Ann. Bd. XXV, S. 491.

gebrauchen, ist nach dem vorliegenden, weil krystallisirt, noch charakteristischeren Vorkommen gewiss gerechtfertigt.

Versuch.

1. Angewandt 0,6036 Gr.
Spec. Gew. bei 17°, 5 C. 6,797.
2. Angewandt 0,5970 Gr.
Erhalten $\text{Ba } \ddot{\text{S}} \text{ 0,2250 Gr.}$
 $\text{Mg}^2 (\text{NH}^4)^2 \ddot{\text{As}} + \ddot{\text{H}} \text{ 0,9424 Gr.}$
 $\ddot{\text{Sb}} \text{ 0,0330 Gr. } \ddot{\text{Fe}} \text{ 0,2075 Gr.}$
 $\ddot{\text{Co}} \ddot{\text{Co}} \text{ 0,0348 Gr.}$

Die untersuchte Probe gab deutliche Reaction auf Blei und Mangan, sehr schwach auf Nickel und Zink. Der Geierit von Wolfach hat daher folgende Zusammensetzung:

Schwefel	5,18
Arsen	62,29
Antimon	4,37
Eisen	24,33
Mangan	Spur
Kobalt	4,40
	<hr/> 100,57.

Das Mineral ist silberweiß bis hellstahlgrau von Farbe, der Strich schwarz, das Pulver schwarzgrau.

Vor dem Löthrohr ist es leicht schmelzbar, giebt starke Arsen- und schwache Antimon-Reaction, mit Soda eine magnetische Schlacke. Die Perle zeigt in der Hitze Eisen, in der Kälte Kobalt an. Mit Salpetersäure wird unter Abscheidung von wenig Schwefel, der leicht gelöst werden kann, und etwas weißem Pulver eine fast farblose Lösung erhalten.

Das spec. Gewicht ist 6,797, die Härte 5,5.

Das Vorkommen von Andreasberg weist verhältnißmäßig viel Eisen gegenüber dem Arsen auf und ist beiläufig $\text{FeS}^2 + 2\text{Fe}^2 \text{As}^3$ zusammengesetzt. Beim Arseneisen halte ich übrigens die etwas verschiedenen Mischungen von Eisen und Arsen für bloße Varietäten wie bei Arsenkobalt¹⁾. Die beiden anderen Verbindungen sind annäherungsweise

1) Diese Ann. Bd. CXXXIV, S. 81.

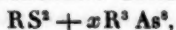
Geierit von Geier $\text{Fe S}^2 + 4 \text{Fe As}^2$

Geierit von Wolfach $\text{Fe S}^2 + 5 \text{Fe As}^2$

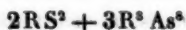
im zweiten Theile Arsen durch Antimon und Eisen durch Kobalt theilweise substituirt.

Eine bestimmte Formel hat indessen für ein offenbar schwankendes Zwischenglied wie dieses keinen besonderen Werth. Als Verbindungsglied der beiden Typen RAs^2 und $\text{RAs}^2 + \text{RS}^2$ oder noch bestimmter ausgedrückt RAs^2 und RS^2 ($\text{R} = \text{Fe, Co, Ni}$; As durch Sb ersetzbar) ist aber der Geierit von besonderem Interesse und die eigenthümliche Ersetzbarkeit von dreiatomigem Arsen durch zweiatomigen Schwefel in den hierher gehörigen natürlichen Verbindungen, worauf ich bei früherer Gelegenheit verwies¹⁾, wird durch dieses Vorkommen aufs neue bestätigt.

Ein vor einiger Zeit von mir untersuchter Speiskobalt von Wittichen²⁾ ergab ebenfalls einen 4,71 Proc. betragenden Schwefelgehalt und weicht, hiervon abgesehen, auch sonst wie mancher Arsenkobalt, Arsennickel und Arseneisen etwas von dem allgemeinen Schema RAs^2 ab. Er läßt sich nämlich, wie der nickelreichere Chatamit auf die Formel



speciell beide auf



beziehen. Die Mischungen



halte ich indessen, wie gesagt, nur für auf- und abwärts gehende Varietäten von RAs^2 , indem wohl die natürlichen Legirungen ebenso leicht gewissen Schwankungen ausgesetzt sind, wie die künstlichen. Die Wittichener Speiskobalte insbesondere sind zur Arsenanreicherung und Erdkobaltbildung geneigt. Ueberhaupt aber enthalten Arsenkobalt und Arsennickel sehr gewöhnlich eine kleine Menge von Schwefel

In Bezug auf die Analyse dieser und ähnlicher Verbindungen mache ich noch folgende Bemerkungen. Ich vermische mit 6 Theilen Soda und 6 Theilen Salpeter und gebe

1) Diese Ann. Bd. CXXXIV, S. 72.

2) Diese Ann. Bd. CXXXIV, S. 70.

von derselben Mischung vor dem Einschmelzen, was meistens ohne Nachtheil im Platintiegel ausgeführt werden kann, wenn man nämlich auf dessen Boden vor dem Einfüllen noch eine Schicht Soda legt, eine gute Lage obenauf. Die Masse wird, anfangs behutsam, so lange eingeschmolzen, bis sie ruhig fließt, die Schmelze dann mit nicht zu viel Wasser in gelinder Wärme aufgeweicht; es muß jedoch jedenfalls so viel Wasser vorhanden seyn, daß keine Salze auskrystallisiren. Ich füge darauf $\frac{1}{3}$ Volum 90 Proc. Weingeist hinzu, lasse bis zum anderen Tage ruhig stehen, filtrire jetzt ab und wasche mit kaltem Wasser, welches $\frac{1}{3}$ Weingeist enthält. Schwefelsäure und Arsensäure werden nach Vertreibung des Weingeistes aus dem Filtrat bestimmt, welches frei von Antimon ist. Schwefelantimon und Schwefelarsen durch schwefligsaures Alkali zu scheiden, gab mir nicht immer so genaue Resultate; kocht man zu kurz, so ist noch Schwefelarsen ungelöst, kocht man zu lang, so wird etwas Antimon in Lösung übergeführt, die Mitte ist schwer zu treffen. Nach Abscheidung des Antimons, Bleis usw. bleiben Eisen, Mangan, Zink, Kobalt und Nickel übrig. Nach gehöriger Oxydation wird kohlen-saures Natron hinzugefügt bis zur annähernden Ausfällung, dann etwas essigsaures Natron, mit Essigsäure eben sauer gemacht und gekocht. Eisenoxyd (und Thonerde) bleibt als basisch essigsaures Salz ungelöst, das Filtrat muß nach längerem Kochen klar bleiben. Kobalt, Nickel, Mangan und Zink werden darauf mit kohlen-saurem Natron ausgefällt, über die trocknen Oxyde im Schiffchen in einem Glasrohr Schwefelwasserstoffgas geleitet und dabei allmählig bis zum Rothglühen erhitzt. Verdünnte Salzsäure (1 auf 10 Thl. Wasser) löst von den geglühten Schwefelmetallen Schwefelmangan und Schwefelzink ziemlich leicht auf. Aus der schwach salzsauren Auflösung beider wird durch Einleiten von Chlor unter Zusatz von Ammoniak Mangan vollständig als Superoxydhydrat niedergeschlagen. Kobalt und Nickel scheide ich stets aus der verdünnten Auflösung in Cyankalium durch Chloreinleiten, wodurch jede Spur von Nickel niederfällt.

Wenn man das Eisenfiltrat mit Schwefelammonium ausfällt und mit Essigsäure schwach ansäuert, so löst sich Schwefelmangan auf. Man kann das Kobalt unter den bekannten Vorsichtsmaafsregeln durch salpetrigsaures Kali ausscheiden, Nickel und Zink aber vermittelst Cyankalium und Schwefelwasserstoff trennen. Diese Art der Scheidung der vier Metalle ist indessen nicht ganz so genau wie die vorerwähnte.

Antimonarsennickel.

Antimonreicher Kupfernickel ist auf der Grube Wenzel spärlich im grofskörnigen Kalkspath vorgekommen, in kleinen derben Partien allein oder von einem eigenthümlichen Mineral, dem sogleich zu betrachtenden Wolfachit umgeben. Die Farbe dieses Körpers ist kupferroth ins Violette spielend, des Pulvers bräunlich schwarz. Härte 5,5. Das spec. Gew. wurde 7,50 gefunden. Die Probe schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle, giebt starke Arsen- und Antimonreaction und mit Soda eine magnetische Kugel. Salpetersäure löst mit grüner Farbe unter Abscheidung von weifsem Antimonpulver. Die Analyse ergab:

Schwefel	1,77
Arsen	30,06
Antimon	28,22
Nickel	39,81
Kobalt	Spur
Eisen	0,96
	<hr/> 100,82

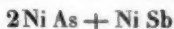
also, von einem kleinen Gehalt an NiS^2 und einem geringen Nickelüberschuß abgesehen, der Formel $\text{Ni} \begin{smallmatrix} \text{As} \\ \text{Sb} \end{smallmatrix} \}$ conform. Es sind noch zwei antimonreiche Kupfernickel bekannt, beide etwas schwefelhaltig, welche ich zur Vergleichung neben den Wolfacher setze.

	Alleumont, Dau- phiné Berthier	Balen, Basses Pyrénées Berthier ¹⁾	Wolfach, Baden Petersen
Schwefel	2,00	2,86	1,77
Arsen	48,80	33,67	30,06
Antimon	8,00	28,37	28,22
Nickel	39,94	33,67	39,81
Kobalt	0,16	—	Spur
Eisen	—	1,43	0,96
	<u>99,90</u>	<u>100,00</u>	<u>100,82</u>

Obgleich das Vorkommen von Balen verhältnismäßig nickelarm befunden worden, kommt es doch mit dem von Wolfach nahe überein. Der zwischen Antimonnickel und Kupfernichel genau mitten inne stehende Typus »Antimon-Arsennickel« $\text{Ni As} + \text{Ni Sb}$ erfordert:

Arsen	23,81
Antimon	38,73
Nickel	37,46
	<u>100,00</u>

Die Mischung



dagegen, welcher der Antimonarsennickel von Wolfach nahe kommt, bedarf die Werthe:

Arsen	34,97
Antimon	28,44
Nickel	36,59
	<u>100,00</u>

Wolfachit.

Diesen Namen ertheilt Sandberger dem rhombischen Arsenantimonnickelglanz, welcher ähnlich wie an anderen Orten Speiskobalt den Kupfernichel, hier den Antimonarsennickel in kleinen Krystallen zu umhüllen oder in kleinen Trümmern zu durchsetzen pflegt.

Dieser Körper wurde bis lang für Speiskobalt gehalten. Die Analyse desselben ergab Nachstehendes.

1) Nach Abzug von 2 Proc. Gangart auf 100 reducirt.

Versuch.

1. Angewandt 0,9187 Gr.
Spec. Gew. 6,372 bei 17°,5 C.
2. Angewandt 0,7753 Gr.
Erhalten:

Ba S 0,8146 Gr.

 $Mg^2 (NH^4)^2 \ddot{A}s + H$ 0,7567 Gr.

Sb 0,1289 Gr. Ag Cl 0,0012 Gr.

Pb S 0,0150 Gr. Fe 0,0410 Gr.

Ni 0,2911 Gr. Co Spur.

Cu, Zn geringe Spur.

Das Untersuchungsobject besaß daher die Zusammensetzung:

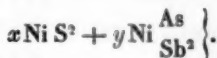
Schwefel	14,43
Arsen	38,46
Antimon	13,17
Blei	1,32
Silber	0,12
Eisen	3,71
Nickel	29,53
Kobalt	Spur
Kupfer }	geringe Spur
Zink }	
	<hr/> 100,74.

Der Wolfachit kommt mit Antimonsilber und Bleiglanz zusammen vor, namentlich mit letzterem in unmittelbarer Berührung. Obgleich die zur Analyse verwendeten Stückchen von Hrn. Endres, Assistenten der Mineralogie am Mineralien-Cabinet zu Würzburg, sehr sorgfältig ausgelesen und vor der Verwendung nochmals einige mit ein wenig Bleiglanz behaftete entfernt worden waren, ist offenbar etwas Bleiglanz haften geblieben. Wird nun das Blei als Pb (1,53 Proc.) und das wenige Silber als $Ag^3 Sb$ (0,16 Proc.) in Abrechnung gebracht und der Rest (99,05 Proc.) auf 100 Theile reducirt, so ergibt sich die nachfolgende Mischung, welche nahe übereinstimmt mit derjenigen des von

v. Zepharovich beschriebenen¹⁾, von Payer analysirten, regulären Korynites von Olsa in Kärnthen von nur 5,988 spec. Gew. und der Härte 5.

Wolfachit von Wolfach.		Korynit von Olsa.	
Petersen		Payer	
Schwefel	14,36		17,19
Arsen	38,83		37,83
Antimon	13,26		13,75
Eisen	3,74		1,98
Nickel	29,81		28,86
Kobalt	Spur		Spur
	100,00		99,31.

Der rhombische Wolfachit ist daher auf dieselbe allgemeine Formel zu beziehen, wie der reguläre Korynit, nämlich



wobei ein kleiner Theil Ni durch Fe ersetzt ist. Beim Korynit sind x und y beinahe $= 1$, in diesem Falle annähernd $3x$ auf $4y$ (oder $9x$ auf $12y$) vorhanden, denn obige Werthe kommen zunächst der Formel



welche, Eisen auf Nickel gerechnet, benöthigt:

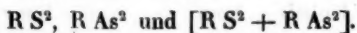
Schwefel	15,14
Antimon	12,84
Arsen	39,44
Nickel	32,58
	100,00.

Das neue Mineral von Wolfach kommt in kleinen rhombischen Krystallen $\propto P.m\bar{P}\propto$ vom Ansehen der bekannten Arsenkieskrystalle vor, welche silberweifs bis zinnweifs und

1) N. Jahrb. für Mineral. 1865, 50.

lebhaft metallglänzend sind. Der Bruch ist uneben, der Strich schwarz, das Pulver grau, die Härte beträgt 4,5 bis 5, das spec. Gew. 6,372. Vor dem Löthrohr auf der Kohle wird Arsen- und Antimonrauch entwickelt und ein weißes sprödes magnetisches Metallkorn erblasen. Salpetersäure löst mit grüner Farbe unter Ausscheidung von Schwefel und Antimonpulver. Korynit läuft an der Luft grau bis bläulich an, Wolfachit nicht.

Ich gab bei früherer Gelegenheit¹⁾ eine Zusammenstellung der Haupttypen der Körper



Unter Hinzufügung der besprochenen neuen sowie auch der betreffenden specifischen Gewichte gestaltet sich diese schöne Reihe dimorpher Verbindungen nunmehr wie folgt.

1) Diese Ann. Bd. CXXXIV, S. 73.

	Regulär.	Rhomboisch.
RS^2	Pyrit	Markasit
	FeS^2	FeS^2
	4,9 — 5,2	4,7 — 4,9
RA_s^2	Speiskobalt oder Smaltit	Arsen Eisen oder Arsenikalkies
	$CoAs^2$	$FeAs^2$
	6,4 — 6,7	6,8 — 7,3
	Chloantit	Arsenkobalt Eisen oder Kobaltarsenikalkies
	$NiAs^2$	$FeAs^2$
	6,4 — 6,7	6,8 — 7,0
		Arsennickel oder Weisnickelkies
		$NiAs^2$
		6,8 — 7,1
Uebergangsglieder	Chatamit, Smaltit von Wittichen	Geierit
	Kobaltglanz	Arsenikalkies
	$CoS^2 + CoAs^2$	$FeS^2 + FeAs^2$
	6,1 — 6,3	6,0 — 6,5
$RS^2 + RA_s^2$ *)	Nickelglanz, Gersdorffit, Amöbit	Kobaltarsenikalkies
	$NiS^2 + NiAs^2$	Glaukodot und Danait
	5,9 — 6,1	$Co\{S^2 + Fe\}As^2$
	Korynit	
	$NiS^2 + Ni\{As^2 Sb^2\}$	
	5,9 — 6,0	
Antimonnickelglanz		Wolfachit
	$NiS^2 + NiSb^2$	$NiS^2 + Ni\{As^2 Sb^2\}$
	6,2 — 6,4	6,3 — 6,4

*) Und $RS^2 + RSb^2$.

Es ergibt sich aus dieser Aufstellung auch die beachtenswerthe Thatsache, daß die spec. Gewichte je zweier Correspondirenden in beiden Reihen gewöhnlich verschieden sind, und zwar die spec. Gewichte der rhombischen Glieder durchschnittlich um 0,3 bis 0,5 höher (die Atomvolumina daher entsprechend niedriger) als die der correspondirenden regulären. Am auffallendsten tritt dieser Unterschied beim regulären und rhombischen Arsennickel hervor, deren spec. Gewichte Breithaupt mit 6,4 bis 6,5 und 7,1 präcisirte. Beim regulären Pyrit erscheint indessen nach den vorliegenden Bestimmungen das spec. Gew. ausnahmsweise höher wie das vom rhombischen Markasit. Bei dieser Vergleichung ist jedoch nicht zu übersehen, daß in einzelnen Fällen natürlich ein schwankender größerer oder kleinerer Schwefelgehalt auch eine gewisse Abnahme oder Zunahme des Gewichtes verursachen muß, daß ferner auch für As substituirtes Sb schwerer macht, was bei Beurtheilung einer Gesetzmäßigkeit wohl zu berücksichtigen ist.

Frankfurt a. M., März 1869.

IV. Ueber die Entfernung, in welcher die Molekularkräfte der Capillarität noch wirksam sind; von G. Quincke.

(Im Auszuge d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen mitgetheilt d. 5. Mai 1869.)

1.

Bekanntlich erklärt man die Erscheinungen der Capillarität aus der Wirkung von Molekularkräften, die nur in unmerklicher Entfernung (*distance insensible*) wirksam sind.

Indessen folgt aus den Versuchen von Simon¹⁾, Bède²⁾,

1) *Ann. d. chim. et d. phys.* (3) t. 32, p. 39, 1851.

2) *Mém. cour. sav. étr. de l'acad. de Belg.* t. XXV, p. 13, 1852.

Wertheim¹⁾ und Wilhelmy²⁾ ein verschiedener Werth der Capillar-Constante derselben Flüssigkeit, je nach der Krümmung der benetzten festen Wand, an welcher die Erhebung der Flüssigkeit beobachtet wurde, und scheint dies nur aus der Annahme erklärt werden zu können, daß die größte Entfernung, in welcher die Molekularkräfte noch wirksam sind oder der sogenannte Radius der Wirkungssphäre, der im Folgenden immer mit l bezeichnet werden soll, nicht unmerklich klein sind.

Nimmt man selbst mit den drei zuletzt erwähnten Beobachtern und mit Plateau³⁾ an, daß eine Flüssigkeitsschicht von veränderlicher Dicke an der Wand haftet, und daß an dieser erst die eigentliche Erhebung der Flüssigkeit stattfindet, so muß doch auch diese adsorbirte Flüssigkeitsschicht als von Molekularkräften getragen angesehen werden. Diese Molekularkräfte werden dann wieder von der Krümmung der adsorbirenden Oberfläche abhängen.

Plateau⁴⁾ hat, soviel mir bekannt, zuerst die Größe l zu bestimmen gesucht, indem er annahm, daß eine dünne Flüssigkeitsschicht nicht mehr bestehen kann, sobald ihre Dicke kleiner als $2l$ wird.

In der That würde die Spannung einer freien Flüssigkeits-Oberfläche kleiner werden, wenn weniger Massentheilchen auf die Oberflächenschicht wirken und diese mit geringerer Kraft nach dem Innern der Flüssigkeit hinziehen. Nimmt man an, daß die Dichtigkeit der Oberflächenschicht einer Flüssigkeit continuirlich von Außen nach Innen zunimmt, so muß die Spannung einer Flüssigkeitsschicht kleiner werden, sobald auf jede ihrer beiden Oberflächen weniger Flüssigkeitstheilchen wirken als in einer dicken Flüssigkeitsschicht, sobald also innerhalb des Abstandes l von der freien Flüssigkeitsoberfläche sich weniger Masse befindet.

1) *Compt. rend.* t. 44, p. 1024, 1857.

2) *Pogg. Ann.* Bd. 119, S. 199, 1863.

3) *Bède, Mém. cour. de l'acad. de Belg.* t. XXX, p. 143, 1860.

4) *Recherches expérimentales etc.* 5^e sér. *Mém. d. Brux.* t. XXXIII, p. 44, 1861. Vergl. auch 2^e sér. *Mém. de Brux.* XVI, p. 35. 1847.

Dies würde der Fall seyn, sobald die Flüssigkeitslamelle dünner als 2l wird. In diesem Falle werden die dickeren Theile der Flüssigkeitslamelle mit größerer capillarer Spannung die dünneren Theile der Lamelle zu sich hinziehen und zersprengen.

Plateau findet, daß eine Flüssigkeitslamelle noch möglich ist, die das Blafsgelb erster Ordnung der Newton'schen Ringe reflectirt. Der Brechungsexponent der Flüssigkeit war 1,377, die Dicke einer solchen Lamelle = $0^{\text{mm}},0001135$ und die Größe $l < 0^{\text{mm}},0000567$.

Leidenfrost ¹⁾ bestimmte den größten Durchmesser einer Blase, zu der sich eine bestimmte Menge Seifenwasser (1 Thl. Seife + 8 Thl. Wasser) noch aufblasen liefs. Er fand, daß $\frac{1}{4}$ Gran = $15^{\text{mgr}},224$ eine Blase von 1 Zoll = $26^{\text{mm}},154$ Radius gab. Darnach wäre die kleinstmögliche Lamellendicke $0^{\text{mm}},001772$ und $l < 0^{\text{mm}},000886$.

Mach ²⁾, dessen theoretische Ansichten übrigens von den eben ausgesprochenen abweichen, bestimmte durch Wägung die größtmögliche Lamellendicke

bei Wasserglas zu $0^{\text{mm}},142$

bei Colophonium zu $0^{\text{mm}},027$.

Die erwähnte Methode, den Werth von l zu bestimmen, hat, abgesehen von den theoretischen Schwierigkeiten, den Uebelstand, daß die kleinstmögliche Lamellendicke sehr leicht zu groß gefunden werden kann, und in der That weichen die eben angeführten Werthe sehr bedeutend von einander ab. Der Beobachtungsmethode wegen scheint die von Plateau angegebene Zahl $l = 0^{\text{mm}},0000567$ das größte Vertrauen zu verdienen.

2.

Ich habe daher einen anderen Weg eingeschlagen, der die Größe l direct zu bestimmen erlaubt.

Man überzieht die reine homogene Oberfläche einer

1) *Leidenfrost, de aquae communis nonnullis qualitatibus tractatus. Duisburgi ad Rhenum 1756, 8°. p. 63 — 118.*

2) *Wien. Ber. Bd. XLVI, 2, S. 125 — 134, 1862.*

Glasplatte mit einer keilförmigen Schicht einer anderen Substanz, deren Dicke an der Schneide des Keiles sehr (\propto) dünn ist, und dann allmählig zunimmt.

Bringt man auf diese keilförmige Schicht eine, dieselbe nicht benetzende, Flüssigkeit, so wird der Randwinkel, unter dem das letzte Element der Flüssigkeits-Oberfläche die feste Wand schneidet, von der Anziehung der Theilchen der festen Wand und der Flüssigkeit abhängen, und erst bei einer Dicke der keilförmigen Schicht constant werden, wo diese Dicke $> l$, d. h. $>$ als der Radius der Wirkungssphäre ist. Für kleinere Dicken muß noch die unterliegende Glasplatte auf die Flüssigkeitstheilchen wirken und den Randwinkel modificiren.

Je nach den verschiedenen Methoden, den Randwinkel einer Flüssigkeit gegen eine feste Wand zu bestimmen, kann man nun verschieden verfahren.

3.

Ich brachte eine Schicht von Martin'scher Versilberungsflüssigkeit zwischen eine Cylinderfläche aus Spiegelglas von 120^{mm} Radius und ein darauf gelegtes Planglas, und liefs auf diesem letzteren eine doppeltkeilförmige Silberschicht sich absetzen, die in der Mitte am dünnsten war.¹⁾ Zwei auf diese Weise hergerichtete Glasplatten wurden mit destillirtem Wasser abgespült, längere Zeit in destillirtem Wasser gelassen, um die letzten an derselben haftenden Spuren von Versilberungsflüssigkeit zu entfernen, und dann durch dünne Glasplättchen getrennt, mit den belegten Seiten einander gegenübergelegt, so daß etwa gleich dicke Silberschichten einander gegenüber lagen. Eine schwache Metallfeder drückte die beiden Platten gegeneinander. Dieselben wurden in einen Trog mit destillirtem Wasser gebracht, und die Schneiden der keilförmigen Silberschicht vertikal gestellt. Das Wasser erhob sich in dem capillaren Raum zwischen den parallelen Silberlamellen bis zu einer Höhe y , welche an der dünnsten Stelle des Silbers am größten war und nach beiden Seiten hin abnahm.

1) Vergl. Pogg. Ann. Bd. 129, S. 184, 1866.

Die mittlere Steighöhe y der Flüssigkeit wurde in verschiedenen Entfernungen x von der dünnsten Stelle, mit einem Kathetometer ¹⁾ gemessen, später das Silber in Jodsilber verwandelt und aus der Farbe des letzteren nach der Fizeau'schen Methode ²⁾ die Dicke des Silbers für die verschiedenen Stellen berechnet. Die Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Das per Längeneinheit der Contactlinie gehobene Flüssigkeitsgewicht ist ³⁾

$$\sigma \cdot y \cdot E = \frac{H}{2} \cos \omega$$

wobei bedeutet

σ das spezifische Gewicht der Flüssigkeit

y die mittlere Steighöhe

E die Entfernung der Platten

H die Anziehung der Flüssigkeitstheilchen gegeneinander

ω den Randwinkel, den die nach Innen gerichteten Normalen des letzten Elements der capillaren Oberfläche und der festen Wand mit einander einschließen. Setzt man die spezifische Cohäsion

$$a^2 = \frac{H}{\sigma}$$

so wird

(1)

$$\cos \omega = \frac{y \cdot E}{a^2}$$

Ferner ist

(2)

$$\cos^2 \frac{\omega}{2} = \frac{H_1}{H} \quad 4)$$

wo H_1 die Anziehung der Theilchen der Flüssigkeit und der festen Wand bedeutet.

E oder die Dicke der Glasplättchen zwischen den Silberlamellen war mit dem Sphärometer gemessen. Unter der Annahme, dafs für Wasser $a^2 = 15^{\text{mm}}$ war, liefsen sich aus

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 12, 1858.

2) *Compt. rend. t. LII*, 1861, p. 274, auch Pogg. Ann. Bd. 129, S. 181 1866.

3) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 625, 1868.

4) Vergl. Laplace, *méc. cél. t. IV*, p. 481.

den Gleichungen 1 und 2, ω und $\frac{H_1}{H}$ berechnen, die in der Tabelle aufgeführt sind.

$$E = 0^{\text{mm}},633.$$

x	z	y	ω	$\frac{H_1}{H}$
mm	mm	mm	°	
0	0,0040	13,74	54 33'	0,790
1	0,0052	13,58	55 2	0,768
2	0,0080	13,33	55 46	0,781
3	0,0130	13,10	56 26	0,776
4	0,0142	12,82	57 15	0,770
5	0,0200	11,92	59 48	0,751
6,5	0,0284	9,78	65 38	0,706

Andere Silberschichten gaben ähnliche Resultate, obwohl andere Werthe des Winkels ω . An den dicksten Stellen des Silbers, die noch durchsichtig waren, liefs sich noch eine Abnahme von y wahrnehmen. Diese Dicke ist je nach der Durchsichtigkeit und Molekular-Beschaffenheit des Silbers verschieden. Bei dem Silber, auf das sich die Tabelle bezieht, war dieselbe $0^{\text{mm}},000036$, bei anderen Silberschichten schwankte sie zwischen $0^{\text{mm}},0000494$ und $0^{\text{mm}},0000542$, so dafs man für Glas, Silber und Wasser

$$l > 0^{\text{mm}},000050$$

annehmen kann. Die Anziehung H_1 der Silberlamelle auf Glas gegen Wasser nimmt allmählig mit wachsender Dicke der Lamelle ab, freilich viel langsamer, als die Dicke der Lamelle zunimmt, wie dies auch zu erwarten war.

Das Verhältnifs $\frac{H_1}{H}$ änderte sich bei verschiedenen Silberschichten in verschiedener Weise mit der Dicke derselben.

Ueberhaupt ist zu bemerken, dafs man nicht immer im Stande ist, nach dem beschriebenen Verfahren keilförmige Silberlamellen mit den beschriebenen Eigenschaften zu erhalten. In vielen Fällen, besonders mit frisch bereiteter Silberlösung benetzt das Wasser die Silberlamelle und dann steht die Flüssigkeit an allen Stellen zwischen den parallelen Platten gleich hoch.

Die Unsicherheit des Versuches würde sich zwar vollkommen aus der verschiedenen Molekular-Beschaffenheit des abgeschiedenen Silbers erklären lassen, die auch an den optischen Eigenschaften ¹⁾ desselben hervortritt. Es scheint jedoch hier ein anderer Umstand mitzuwirken.

Läfst man keilförmige Silberschichten nach dem Abwaschen mit destillirtem Wasser trocknen, und beobachtet dann die capillare Steighöhe zwischen parallelen Platten für destillirtes Wasser, so erhält man verschiedene Steighöhen und verschiedene Winkel ω für verschiedene Silberdicken. Bei verschiedenen Platten fällt aber, je nach dem Zeitraum, den die Platten trocken gelegen haben, die Curve, welche der capillare Meniscus für verschiedene Silberdicken bildet, verschieden aus und scheint der Grund in der gröfseren oder geringeren Menge Luft zu liegen, die das Silber an seiner Oberfläche adsorbirt hat. Da mit optischen Methoden keine Löcher in der Silberschicht zu entdecken sind, so mufs die adsorbirte Luftmenge von der Silberdicke und von der letzteren dann weiter die capillare Steighöhe oder der Randwinkel abhängen. Es scheint mir daher trotz der Unsicherheit der Versuche gerechtfertigt für Glas, Silber und Wasser

$$l = 0^{\text{mm}},000050$$

anzunehmen.

Bei Alkohol habe ich niemals für verschiedene Silberdicken verschiedene Steighöhen beobachten können.

4.

Für undurchsichtige Flüssigkeiten und besonders für Quecksilber läfst sich der Randwinkel ω gegen eine durchsichtige feste Wand schnell und sicher mittelst des Lichtes messen, welches von dem letzten Elemente der Flüssigkeits-Oberfläche noch reflectirt wird. Für genauere Messungen empfiehlt sich die Anwendung eines an einem Goniometer

1) *Faraday, Phil. trans.* 1857, p. 145. *Quincke, Pogg. Ann.* Bd. 128, S. 552, 1866.

befestigten Planspiegels, wie ich es früher ¹⁾ beschrieben habe.

In manchen Fällen ist folgende Methode bequemer, welche auch für den hier beabsichtigten Zweck vollkommen ausreicht.

Man läßt das Licht einer Lampe oder eines Fensters, dem gegenüber die vertikale, von Quecksilber berührte feste Wand aufgestellt ist, von der krummen capillaren Oberfläche reflectiren und senkt das Auge so lange, bis das an der krummen Quecksilber-Oberfläche reflectirte Bild verschwindet. Je tiefer man das Auge dabei senken muß, um so kleiner ist θ , der spitze von Quecksilber und der festen Wand eingeschlossene Winkel, der den früher ω genannten Randwinkel zu 180° ergänzt.

Eine Spiegelglasplatte mit einer doppelt keilförmigen Silberschicht, wie sie im vorigen Paragraphen beschrieben, wurde mit dem Diamanten senkrecht zur Schneide des Keiles in zwei Stücke geschnitten. Das Silber des einen Stücks wurde durch Behandlung mit feuchtem Schwefelwasserstoff in Schwefelsilber, das des anderen durch Auflegen von Jod in Jodsilber verwandelt.

Die mit keilförmigem trockenem Schwefelsilber bekleidete Glasplatte wurde auf der unbelegten Seite mit ein paar Wachsstückchen gegen die vertikale Wand eines Troges geklebt, der aus mit Siegellack zusammengekitteten Spiegelglasplatten bestand. Gegen die innere von dem keilförmigen Schwefelsilber gebildete Wand dieses Troges wurde dann reines Quecksilber gegossen und in der eben beschriebenen Weise der Winkel θ gemessen.

Man übersieht in wenigen Secunden, wie der Winkel θ von der dünnsten Stelle des Schwefelsilbers nach den dickeren hin continuirlich zunimmt und allmählig einen constanten Werth erreicht. Der Abstand x dieser Stelle, wo θ anfängt constant zu werden, von der dünnsten Stelle des Schwefelsilbers, wurde mit einem Millimetermaafsstab gemessen und die Farbe bestimmt, welche das auf der anderen Hälfte der

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 40, 1858.

Silberplatte erhaltene Jodsilber in derselben Entfernung x von der dünnsten Stelle des Keiles zeige.

Nennt man

ε die Dicke einer Luftschicht der Newton'schen Farbenringe von gleicher Farbe wie das Jodsilber,¹⁾

D die Dicke

σ das specifische Gewicht

α das Aequivalent

n den Brechungsexponenten

} des Schwefelsilbers,

und unterscheidet dieselben Größen für Jodsilber durch den Index 1, so ist

$$D = \frac{\alpha}{\alpha_1} \cdot \frac{\sigma_1}{\sigma} \cdot \frac{\varepsilon}{n_1} = 0,1918 \cdot \varepsilon$$

wenn man setzt

$$\alpha = 123,9$$

$$\sigma = 6,850$$

$$\alpha_1 = 234,9$$

$$\sigma_1 = 5,602$$

$$n_1 = 2,25.$$

Die Farbe des Jodsilbers, welchem dem Schwefelsilber von einer Dicke entspricht, für welche θ constant wurde, war im Mittel aus einer Anzahl Bestimmungen, die nur wenig von einander abweichen, Braungelb oder röthlich Orange I. Ordnung im reflectirten Licht, d. h.

$$\varepsilon = 0^{\text{mm}},000215$$

$$D = 0^{\text{mm}},00004122$$

$$= 0,000252$$

$$0,00004833.$$

Man kann daher für Glas, Schwefelsilber und Quecksilber

$$l = 0^{\text{mm}},0000483$$

setzen.

Bestimmt man die Dicke des Schwefelsilbers, für welche θ constant wird, aus der Farbe einer Luftschicht gleicher Dicke²⁾, so findet man diese graublau und $l > 0^{\text{mm}},000079$.

Es mag hier noch erwähnt werden, daß Schwefelsilber in optischer Beziehung sich ähnlich wie metallisches Silber verhält und die keilförmigen Schichten keine farbigen Interferenzstreifen zeigten, sobald sie von Glas und Luft begrenzt waren. In Berührung mit Quecksilber zeigte aber

1) Pogg. Ann. Bd. 129, S. 180, 1866.

2) Vergl. Pogg. Ann. Bd. 129, S. 178, 1866.

das Schwefelsilber Interferenzfarben von dem eigenthümlichen Character ¹⁾, den ich stets gefunden habe, wenn gewöhnlich reflectirte Strahlen mit metallisch oder total reflectirten interferiren. An der Stelle, wo der Randwinkel des Schwefelsilbers gegen Quecksilber constant wird, bemerkt man in dem von Quecksilber reflectirten Licht einen dunklen röthlich Blau oder Violet gefärbten Interferenzstreifen.

5.

Die Verschiedenheit des Winkels θ läßt sich übrigens auch an der Höhe z , wahrnehmen, bis zu der das Quecksilber an der festen ebenen Wand gegen das allgemeine horizontale Niveau herabgedrückt ist, welche der Theorie nach durch die Gleichung

$$z_1^2 = a^2 (1 - \sin^2 \theta)$$

bestimmt ist. Beiläufig bemerkt, gestattet diese Gleichung durch gleichzeitige Messung von z_1 und θ die spezifische Cohäsion a^2 des Quecksilbers direct ohne angenäherte Rechnung zu bestimmen.

Der Versuch zeigt nun sofort, daß z_1 an der dünnsten Stelle des Schwefelsilbers am größten ist und continuirlich abnimmt, entsprechend der oben beschriebenen Aenderung von θ .

In manchen Fällen habe ich in der Mitte der doppelt keilförmigen Silberschicht größere Werthe von z_1 und θ beobachtet, als zu beiden Seiten. Man nimmt dann für z_1 und θ ein Minimum bei einer gewissen sehr geringen Entfernung von der Mitte des Doppelkeils wahr. Da die bis jetzt bekannten Methoden nicht ausreichen, so kleine Dicken mit Sicherheit zu messen, so muß es unentschieden bleiben, ob wirklich bei abnehmender Dicke der Schwefelsilberschicht die Größe $\sin \theta$ oder H_1 ein Minimum für eine gewisse Dicke besitzt, oder ob die Erscheinung davon herrührt, daß sich das Silber an der dünnsten Stelle der Versilberungsflüssigkeit dicker abgesetzt hat, als an den unmittelbar benachbarten Stellen. Die letztere Ansicht, daß aus dünneren

1) Pogg. Ann. Bd. 129 S. 189, 1866 und Bd. 132, S. 561 u. 586, 1867.

Schichten der Versilberungsflüssigkeit und in der Nähe einer festen Wand das Silber sich schneller und also unter Umständen dicker absetzt, als gewöhnlich, wird durch die Thatsache unterstützt, dafs sich aus ammoniakalischer Silberlösung, die man im Dunklen Monate lang aufbewahrt, das Silber (oder ein Silberoxyd) immer an den Stellen der Wand absetzt, wo der Flüssigkeitsmeniscus sich an dieselbe anlegt.

6.

- Man kann ähnliche Versuche wie mit keilförmigem Schwefelsilber auch mit anderen Substanzen anstellen, die mit allmählig zunehmender Dicke auf einer reinen ebenen Glasplatte abgelagert sind.

Einstheils werden diese Substanzen aber von Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur chemisch verändert, wie Jodsilber, oder es hat grofse Schwierigkeiten, die Dicke derselben mit einer auch nur annähernd befriedigenden Genauigkeit zu bestimmen.

Da der Winkel θ sich sehr schnell beobachten läfst, so mag hier erwähnt werden, dafs er in den meisten Fällen bei einer Jodsilberdicke von $0^{\text{mm}},000059$ constant wurde und dafs man also angenähert für Glas, Jodsilber und Quecksilber

$$l = 0^{\text{mm}},000059$$

setzen kann.

Bei schwach brechenden Substanzen, wie Collodium, stört der Umstand, dafs eine Dicke, für welche der Randwinkel gegen Quecksilber schon constant wird, im reflectirten Licht noch schwarz erscheint. Da der Brechungsexponent des Collodiums (1,369) kleiner als der des Glases ist, so würde die entsprechende Luftdicke Weifs erster Ordnung zeigen, und die Dicke der Collodiumschicht $\frac{0^{\text{mm}},000109}{1,369}$.

d. h. $l < 0^{\text{mm}},0000797$ seyn.

Ich habe auch versucht, nach dem Bunsen'schen Verfahren ¹⁾ dünne Schichten solcher Stoffe auf Glas abzulagern,

1) Liebig's Annalen Bd. 138, S. 270, Flammenreactionen S. 13.

welche durch Kohle und Wasserstoff reducirbar sind, indem ich chemische Verbindungen derselben auf Platindraht in die obere Reductionsflamme einer Bunsen'schen Gaslampe brachte, und über diese eine kalte Spiegelglasplatte hielt.

Man erhält auf diese Weise sehr gut Schichten von veränderlicher Dicke, z. B. Schichten von Selen aus seleniger Säure, die auch verschiedene Werthe des Winkels θ zeigen, wenn man Quecksilber mit ihnen in Berührung bringt. Es ist mir aber bis jetzt nicht gelungen, die Dicken dieser Schichten mit hinreichender Genauigkeit* zu bestimmen. Sie scheinen auf ähnliche Werthe von l zu führen, wie die anderen früher erwähnten Substanzen.

7.

Die Möglichkeit bleibt freilich nicht ausgeschlossen, daß wie bei den §. 2 beschriebenen Versuchen, nicht die verschiedene Dicke der keilförmigen Substanz, sondern der von der letzteren adsorbirten Luftschicht die verschiedene Größe des Randwinkels auch in den §. 3 bis 5 beschriebenen Fällen bedingt hat. Bei der Uebereinstimmung der verschiedenartigsten Versuche halte ich diese Annahme freilich für sehr unwahrscheinlich. Immerhin würde dann der oben gefundene Werth von l den Radius der Wirkungssphäre für die Molekularkräfte der Adsorption bestimmen.

Die von mir ausgeführten Bestimmungen geben die größte Entfernung, in der die betreffenden Molekularkräfte noch wirksam waren oder den Radius der Wirkungssphäre l

$l > 0^{\text{mm}},0000542$ für Wasser, Silber, Glas

$= 0^{\text{mm}},0000483$ für Quecksilber, Schwefelsilber, Glas

$= 0^{\text{mm}},000059$ für Quecksilber, Jodsilber, Glas

$< 0^{\text{mm}},000080$ für Quecksilber, Collodium, Glas.

Der Radius der Wirkungssphäre beträgt hiernach 50 Milliontel-Millimeter, etwa ein Zehntel einer mittleren Licht-Wellenlänge oder mehr, eine Entfernung bedeutend größer, als ich beim Beginn dieser Versuche erwartete, und als auch, wie ich meine, nach unserer bisherigen Kenntniß der Capillaritäts-Erscheinungen zu erwarten war.

Es ist anzunehmen, daß auch andere Molekularkräfte, wie diejenigen, welche Elasticität und optische Eigenschaften der Körper bedingen, in ähnlicher Weise noch in endlicher Entfernung wirksam sind, und dürfte dieser Umstand die jetzt herrschenden theoretischen Ansichten über dieselben erheblich modificiren.

Berlin den 2. Mai 1869.

V. Ueber die Isodimorphie der arsenigen und der antimonigen Säure;
von Paul Groth.

Es ist bereits seit längerer Zeit bekannt, daß die beiden Verbindungen As_2O_3 und Sb_2O_3 *dimorph* sind, und entweder in Formen des regulären oder in solchen des rhombischen Systems krystallisiren, und man hat wegen der vollständigen Analogie der Zusammensetzung beider die Isomorphie derselben auch in der zweiten der genannten Formen angenommen; bis jetzt sind jedoch keine Messungen der rhombischen Modification der arsenigen Säure bekannt gemacht worden, welche jene Isomorphie mit der als Weisspießsglanzerz in der Natur vorkommenden rhombischen antimonigen Säure bestätigen könnten. Vor einigen Jahren ist diese, immer nur selten bei metallurgischen Processen unter weiterhin zu besprechenden Umständen sich bildende *rhombische* arsenige Säure auf der Halsbrückener Hütte bei Freiberg von Neuem vorgekommen, und der Verfasser verdankt der Güte des Hrn. Th. Richter in Freiberg, dem er zu großem Danke für seine allzeit bereitwillige Gefälligkeit verpflichtet ist, die Uebersendung des Materials, welches ihn in den Stand gesetzt hat, die Krystallform jener Substanz eingehend zu untersuchen. Die rhombische arsenige Säure bietet eine reiche Entwicklung von Formen dar,

welche wir vergebens bei dem entsprechenden Antimonoxyd suchen; aber es ist dennoch möglich, beide Körper krystallographisch auf eine Grundform zu beziehen, sie also als *isomorph* zu betrachten, wenn auch die Zahl ihrer gemeinschaftlichen Formen auf eine einzige, das Grundprisma, beschränkt ist. Im Folgenden sollen die Resultate jener Untersuchung, sowie einige andere Beobachtungen über beide Körper mitgetheilt, endlich das Wichtigste über dieselben bereits Bekannte kurz zusammengestellt werden.

I. Arsenige Säure.

A) Reguläre.

Die gewöhnliche Form (Octaëder), in welcher sich die verflüchtigte arsenige S. absetzt, wenn die Temperatur des Raumes, in welchem dies geschieht, keine zu hohe ist. Ebenfalls in regulären Octaëdern (andere Formen scheinen nicht vorzukommen) scheidet sich dieselbe aus Wasser, aus ammoniakalischer und aus salzsaurer Lösung ab. Die auf trockenem Wege dargestellten Krystalle sind gewöhnlich undurchsichtig weifs, die aus Lösungen oft durchsichtig, nach Hrn. Hirzel (Zeitschr. f. Pharm. 1851, S. 81) besonders grofs beim Abkühlen einer heifs gesättigten Lösung in Ammoniak zu erhalten.

Spec. Gewicht = 3,70 bis 3,72 Karsten, = 3,699 Guibourt.

Spec. Wärme = 0,1279 Regnault, = 0,1309 de la Rive und Marcet.

Brechungsexponent = 1,748 Roth, = 1,755 Gelb Descloizeaux.

B) Rombische arsenige Säure.

Dafs der arsenigen Säure ausser der regulären auch eine rhombische Form zukommt, fand zuerst Hr. Wöhler (d. Ann. Bd. XXVI, S. 177) bei Untersuchung eines Conglomerates von Krystallen, welche beim Abbruch eines Cobalt-röstofens zu Schwarzenfels in Kurhessen gefunden worden waren. Dieselben waren farblos, durchsichtig, von sechssei-

tiger Tafelform, wie Gyps sehr biegsam und nach der Hauptfläche leicht spaltbar. Er giebt ferner an, daß »aus einer approximativen Messung Mitscherlich's fast mit Gewißheit hervorgehe, daß die Krystallform gleich der des Weissspießglases sey«. Zur vollständigen krystallographischen Untersuchung scheinen dieselben nicht geeignet gewesen zu seyn, doch geht schon aus diesen Angaben hervor, daß sie mit den weiter unten beschriebenen vollkommen identisch waren.

Einen sehr wichtigen Beitrag zur Kenntniß dieser Substanz lieferte Hr. Pasteur (*Ann. de pharm. et chim.* [3], XIII, 399), indem er die Darstellung der in Rede stehenden Modification auf *nassem* Wege kennen lehrte. Sättigt man siedende Kalilösung vollständig mit der Säure, so erhält man eine syrupöse Flüssigkeit (saures arsenigs. Kalium), welche sich in Wasser löst, aber durch dessen Gegenwart allmählich zersetzt wird und einen Absatz von arseniger Säure bewirkt, welcher fast ohne Ausnahme in prismatischen Formen die Wände des Glases bekleidet. Hr. Pasteur giebt die Uebereinstimmung dieser Formen mit denen des Weissspießglanzes, und die Gleichheit des Ansehens beider, aber keine Messungen seiner Krystalle an, wozu dieselben jedenfalls zu klein waren. Der Verfasser hat die Pasteur'schen Versuche wiederholt und vollkommen bestätigt gefunden. Die in beschriebener Weise hergestellten Lösungen gaben in einem mäßig kühlen Raume in 1 bis 2 Wochen eine beträchtliche Menge des krystallisirten Niederschlags und zwar ließen die seitlich an den Wänden ansitzenden größeren Krystalle bereits durch eine einfache Loupe dieselben Combinationen, wie sie weiterhin beschrieben werden sollen, einzelne sogar deutlich die flachen Pyramiden (s. unten die krystallogr. Beschreibung) erkennen, durch welche die Krystallform der arsenigen Säure so ausgezeichnet ist. Die prismatische Zone war weniger gut ausgebildet, doch ließen sich diese Krystalle, von deren Größe Hr. Pasteur nichts angiebt, während Hr. Debray die Pasteur'schen Krystalle in seiner weiter unten zu erwähnenden Arbeit »mikroskopische« nennt, schon mit freiem

Auge als Prismen erkennen. An Glanz und Ansehen waren sie, wie auch Hr. Pasteur angiebt, dem natürlichen Antimonoxyd sehr ähnlich. Leider war der Niederschlag nicht zur Bestimmung seiner sonstigen Eigenschaften (specif. Gewicht, Löslichkeit) zu gebrauchen, da er nicht vollständig von dem anhängenden syrupösen Salz zu trennen war. Dasselbe konnte nicht mit Wasser abgespült werden, da sich die Säure mit auflöste, noch weniger mit Alkohol, der das saure Salz ausfällt. In wenig Wasser beide gelöst, scheiden sie sich neben einander aus, leicht durch ihre Krystallform zu unterscheiden; die arsenige Säure in kurzen breiten Prismen, das saure arsenigsaure Kalium in sehr langen, dünnen, am Ende schief zugespitzten prismatischen Nadeln. Auch aus alkalischen, mit As_2O_3 nicht gesättigten Lösungen in Kali scheidet diese sich in derselben Weise aus, nachdem sich bei langem Stehen an der Luft erst eine beträchtliche Menge Krystalle von zweifach kohlensaurem Kalium abgesetzt hat. Die Kohlensäure scheint dem basischen und neutralen arsenigsauren Salze, welche, das eine im Anfang, das andere später, in der Flüssigkeit vorhanden seyn müssen, allmählich K zu entziehen, während sich ein Niederschlag von As_2O_3 bildet, der dem aus sauren Lösungen erhaltenen ganz ähnlich ist.

Ebenfalls auf nassem Wege erhielten prismatische arsenige Säure Hr. Kühn (Archiv. d. Pharm. [2], LIX, 267) und Hr. Hirzel (Zeitschr. f. Pharmacie, 1851, 81), Ersterer aus einer Lösung von arsenigsaurem Silber in Salpetersäure in concentrischen Nadeln, Letzterer aus ammoniakalischer Lösung, welche unter Ammoniakzusatz längere Zeit zum Sieden erhitzt wurde.

Nach der Pasteur'schen Methode hat Hr. Nordenskjöld (diese Ann. Bd. CXIV, S. 622) aus Kalilösung sechseitige optisch zweiaxige Tafeln erhalten, welche er für Combinationen von oP , ∞P , $\infty \check{P}$ genommen hat, und angiebt, daß die Axen a und b sich verhielten $= 1 : 0,5776$ ungefähr (d. i. $= \cot 60^\circ$, also hat Derselbe wahrscheinlich

unter dem Mikroskop den ebenen Winkel der Tafel gemessen und ungefähr 120° gefunden). Ein Prisma von 120° an a giebt es aber bei der arsenigen Säure nicht, vielmehr ist oben angegeben worden, daß dieselbe aus Kali stets in Prismen, welche nach $\infty \tilde{P} \infty$ breit tafelförmig sind, krystallisirt. Darnach ist es sehr wahrscheinlich, daß die von Hrn. Nördenskjöld erhaltenen Formen solche Tafeln nach $\infty \tilde{P} \infty$, begrenzt durch ein Octaëder, waren. Endlich hat Hr. Scheurer-Kestner prismatische Nadeln von As_2O_3 erhalten, indem er eine concentrirte Lösung von Arsensäure mit arseniger Säure übersättigte (*Bulletin de la soc. chim. Par.* 1868, X, 444).

Hr. Debray (*Compt. rend. LVIII*, 1209, Ann. d. Chem. und Pharm. Supplbd. III, 250) hat durch einen wichtigen Versuch die Bedingungen kennen gelehrt, unter welchen sich die Dämpfe der arsenigen Säure in der prismatischen Form niederschlagen. Er hat amorphe Säure in ein Glasrohr eingeschlossen und dieses, mit einer passenden Hülle umgeben, um sein schnelles Erkalten zu verhüten, vertical über einem Gasofen angebracht und 8 bis 10 Stunden lang erhitzt, wobei der untere Theil eine Temperatur von 400° , der obere nur von 200° annahm. Nach dem Erkalten befand sich unten noch etwas glasige Säure, in dem mittleren Theile des Rohres eine große Menge bereits mit freiem Auge erkennbarer Prismen, im oberen nur Octaëder; im Verlauf der Abkühlung hatten sich auf die Prismen einzelne Octaëder aufgesetzt. Es ist durch diesen schönen Versuch vollkommen festgestellt, daß die fragliche Substanz sich auf solchen Wänden, welche beträchtlich heißer sind, als 200° , stets in der rhombischen Modification absetzt, und dadurch auch das verhältnißmäßig seltene Vorkommen derselben bei metallurgischen Processen erklärt, da in den Flugstaubkammern, wo die aus den Oefen tretenden Gase zuerst Gelegenheit zu ruhiger und allmählicher Verdichtung (der Bedingung für das Entstehen deutlicher Krystalle) finden, die Wände selten eine so hohe Temperatur haben dürften.

Die wenigen Fälle, in denen die rhombische arsenige Säure seit der ersten Wahrnehmung durch Hrn. Wöhler auf trockenem Wege als zufällig entstanden wieder beobachtet worden ist, sind die folgenden:

Hr. F. Ulrich beobachtete (Zeitschr. f. d. gesamt. Naturwiss. von Giebel und Heintz, XI, 261) auf der Okerhütte am Harz arsenige Säure, welche sich in Rösthaufen auf einzelnen Erzstücken (die also eine besonders hohe Temperatur angenommen hatten) in dünnen rechtwinkligen Tafeln abgesetzt hatte, welche am freien Ende sehr spitz zugeshärft erschienen. Dieselben waren aber nicht biegsam und spaltbar, sondern zeigten im Bruch deutlich unter dem Mikroskop, daß sie aus einem Aggregat kleiner Octaëder bestanden, also Paramorphosen der regulären nach der rhombischen As_2O_3 waren. Es ist nicht bekannt, was hier den Uebergang der einen in die andere Modification bedingt habe. Hr. Ulrich theilt mir brieflich mit, daß schon vor etwa 20 Jahren glattflächige glänzende, also nicht paramorphosirte Krystalle unter ähnlichen Verhältnissen auf der Okerhütte vorgekommen seyen.

Wahrscheinlich das massenhafteste aller bisherigen Vorkommnisse ist das von Hrn. F. Claudet beschriebene (*Journal of the Chemic. Soc. Lond.* 1868, p. 179) aus den Schwefelkiesgruben von San Domingos in Portugal. Dasselbst hat das, durch den neuen Grubenbetrieb erfolgte, Trockenlegen der von den Römern herrührenden und mit Wasser erfüllt gewesen alten Baue eine spontane Entzündung der darin aufgehäuften Kiesmassen hervorgerufen, das in den Erzen enthaltene Arsen ist in großem Maasstab verflüchtigt worden und hat sich in den höher befindlichen Spalten und Höhlungen in, bis ein Zoll langen, rhombischen Krystallen abgesetzt. Dieselben hatten alle von Hrn. Wöhler angegebenen Eigenschaften, waren halbdurchsichtig, hatten ein spec. Gewicht von 3,85, eine Härte von $2\frac{1}{2}$, und zeigten Einwirkung auf das polarisirte Licht. Kaltes Wasser löste von den Krystallen 1 Proc., von den gepulverten 1,75 Proc; eine gesättigte siedende Lösung enthielt 2,47 Proc.,

also etwa so viel, als sie octaëdrische arsenige Säure aufzunehmen vermag. Durch Sublimation und Lösung gaben sie nur Octaëder.

Einen dem vorigen sehr ähnlichen Fall theilt Hr. Scheurer-Kestner (*Bull. d. l. soc. chim. Par.* 1868, t. X, 441) mit. In dem Hauptkanal eines Kiesofens, welcher die schweflige Säure in die Bleikammern führt, hatten sich mehrere Millimeter lange, grad rhombische Prismen von As_2O_3 abgesetzt. Hr. Sch.-K. sagt a. a. O., dafs in den von Wöhler, Claudet und ihm beschriebenen Fällen die Verbindung sich stets in einem langsamen Strome von schwefliger Säure niedergeschlagen habe, und hält dies für eine wesentliche Bedingung der Bildung der rhombischen Modification. Sein Versuch, dieselbe im Kleinen unter diesen Umständen herzustellen, ist indess vergeblich gewesen, während andrerseits Hr. Debray (s. oben) nachgewiesen hat, dafs sie sich ohne schweflige Säure in hoher Temperatur bildet. Wenn auch demnach jene Vermuthung des Hrn. Scheurer-Kestner nicht richtig, und die erste Bedingung für ihre Entstehung die geeignete Temperatur ist, so bleibt doch dabei nicht ausgeschlossen, dafs vielleicht auch das zugleich vorhandene schwefligsaure Gas eine Einwirkung in dieser Richtung haben kann.

In allen genannten Fällen scheint die Substanz nicht in solchen Krystallen vorgekommen zu seyn, welche sich zu Messungen geeignet hätten. Dies ist nur der Fall mit denjenigen, welche i. J. 1867 auf der Halsbrückner Hütte bei Freiberg in Sachsen gefunden worden sind. Nach einer kurzen Mittheilung ihres Vorkommens (*Berg- und Hüttenmänn. Zeitung*, 1867, S. 143) wurden sie beim Einreißen eines Schachtofens innerhalb der Wände des Ofens, etwa 1 Fuß von der Innenfläche und ebenso viel über der Form gefunden, während in gröfserer Höhe über derselben sich nur Octaëder abgesetzt hatten. Die Dämpfe der arsenigen Säure hatten also die porösen Wände des Ofens durchdrungen und sich in den Höhlungen da, wo die Temperatur die erforderliche Höhe hatte, in der prismatischen, weiterhin

in der gewöhnlichen Form niedergeschlagen. Da die Poren demnach mit einander communicirten, können Differenzen des Druckes, wie a. a. O. vermuthet ist, nicht mitgewirkt haben, sondern nur solche der Temperatur, ganz wie in dem beschriebenen Debray'schen Versuch in dem Glasrohr offenbar überall derselbe Druck herrschen mußte. Das erwähnte, vielleicht das schönste der bisherigen Vorkommnisse, ist leider erst etwas zu spät beachtet worden, so daß nur eine ganz kleine Portion des interessanten Körpers gesammelt und in der Sammlung des Oberhüttenamts zu Freiberg niedergelegt worden ist. Trotzdem hatte Hr. Th. Richter, welcher derselben vorsteht, die Güte, mir so viel davon zur Verfügung zu stellen, als zu einer eingehenderen Untersuchung nöthig war, deren Resultate nun in dem Folgenden mitgetheilt werden sollen:

Beschreibung der rhombischen arsenigen Säure von Freiberg. Die farblosen Krystalle sitzen dichtgedrängt theils direct auf der Ofenmasse, theils auf einer fasrigen und mehligten Unterlage, die aus derselben Substanz besteht, welche wahrscheinlich schnellerem Absatz ihre Entstehung verdankt und daher nicht deutlich krystallisirt erscheint. Ihre Größe geht bei einzelnen tafelförmigen bis zu 12 Millim. Länge, 5 Millim. Breite und 1 bis 2 Millim. Dicke, indess sind die wohl ausgebildeten, auf welche sich die Abbildungen (Fig. 1 bis 4 Taf. VII) beziehen, kleiner, 4 bis 5 Millim. lang und etwa 2 Millim. breit. Es sind rhombische Prismen, durch Vorherrschen der Abstumpfung der scharfen Kanten breit tafelförmig ¹⁾. An dem freien Ende ist fast immer das primäre Octaëder *o* am größten ausgebildet, daneben eine Reihe sehr flacher Pyramiden α , β , γ , welche sämmtlich mit einander und mit der Tafelfläche *b* in einer Zone liegen, s. Fig. 1 und 3 Taf. VII. Oft sind von den beiden Zonen *b*, α , β , γ dieses Poles nur die eine deutlich ausgebildet (Fig. 4), während von den Flächen der anderen nur geringe

1) Vergl. die Figuren 1 bis 4 Tafel VII, welche die complicirteren Combinationen darstellen, und Fig. 5, die eine Projection sämmtlicher Flächen nach der Quenstedt'schen Methode giebt.

Andeutungen vorhanden sind, so dafs ein solcher Krystall ein monoklinisches Ansehen erhält, oder, da die Schiefe der Kanten $\gamma:\gamma$ gegen die Horizontale nur unbedeutend ist, diese Octaëder leicht für rhombische Domen gehalten werden könnten. Selten ist eine dieser Zonen ganz allein am freien Ende ausgebildet. Wenn das Octaëder o vorherrscht, ist stets seine Combinationskante mit b durch ein anderes, n , abgestumpft. Alle genannten Flächen sind zwar klein, aber von hellstem Glanze, so dafs selbst diejenigen, welche nur kleine Bruchtheile eines Quadratmillimeters groß waren, mit ziemlicher Annäherung gemessen werden konnten. Anders verhält es sich mit der verticalen Zone, die sich zwar ebenfalls reich an Flächen zeigte, welche aber sämmtlich so matt, gestreift und gekrümmt erschienen, dafs nur sehr ungenaue Bestimmungen derselben ermöglicht werden konnten, daher bei einigen das Zeichen unbestimmt blieb. Die vorhandenen Flächen, mit Einschluss dieser nicht sicher zu bestimmenden, sind die folgenden:

(Buchst. d. Fig.)		(Naumann)		(Weiss)
o	=	P	=	$(a:b:c)$
n	=	$\bar{P}\frac{1}{4}$	=	$(a:\frac{1}{4}b:c)$
α	=	$\frac{1}{13}\bar{P}\frac{1}{45}$	=	$(12a:\frac{1}{4}b:c)$
β	=	$\frac{1}{13}\bar{P}\frac{1}{24}$	=	$(12a:\frac{1}{4}b:c)$
γ	=	$\frac{1}{13}\bar{P}\frac{1}{13}$	=	$(12a:b:c)$
δ	=	$\frac{1}{13}\bar{P}\infty$	=	$(12a:\infty b:c)$
a	=	$\infty\bar{P}\infty$	=	$(a:\infty b:\infty c)$
b	=	$\infty\bar{P}\infty$	=	$(\infty a:b:\infty c)$
p	=	∞P	=	$(a:b:\infty c)$
m	=	$\infty\bar{P}2$	=	$(\frac{2}{3}a:b:\infty c)$
$[\mu]$	=	$\infty\bar{P}\frac{2}{3}$	=	$(\frac{2}{3}a:b:\infty c)?$
$[\nu]$	=	$\infty\bar{P}\frac{1}{5}$	=	$(5a:b:\infty c)?$
$[z]$	=	xP	=	$(a:b:xc)?$

Von diesen Flächen liefs sich das Grundoctaëder o am genauesten bestimmen, daher die an demselben erhaltenen

Messungsergebnisse der Rechnung zu Grunde gelegt wurden; indess weichen auch hier, mehr noch bei den übrigen Formen, die an verschiedenen Krystallen gewonnenen Zahlen weit mehr von einander ab, als die Beschaffenheit der meist ganz ebenen Flächen erwarten ließe. So wurde für $o: o$ (Kante A) an verschiedenen Krystallen gefunden $97^{\circ} 19' - 27'$, besser übereinstimmend $o: b = 104^{\circ} 20' - 23'$. Für diese beiden Winkel wurden die Mittel der zuverlässigsten Werthe zur Rechnung genommen. π war stets so schmal, daß es nur an zwei Krystallen annähernd gemessen werden konnte, doch genügten die erhaltenen Zahlen zur Bestimmung seines Zeichens. δ wurde nur an einem Krystall als sehr schmale Abstumpfung der Endkante $\gamma: \gamma$ gefunden, welche Fläche gegen b ungefähr 90° , wie die Messung ergab, geneigt war. a ist ebenfalls sehr selten, wenigstens als meßbare Fläche; angedeutet erscheint es allerdings stets durch die Rundung der stumpfen Prismenkante. Wie bereits oben bemerkt, ist die Ausbildung der prismatischen Zone eine sehr ungünstige. Fig. 2 giebt eine Andeutung der Lage der Flächen derselben. Das Grundprisma p , obgleich nur schwach spiegelnd, konnte durch seine Neigung gegen o (s. unten den Werth i. d. Tabelle) sicher erkannt werden, da es in dieser Richtung nicht gekrümmt ist, sondern nur von rechts nach links, nach den benachbarten prismatischen Flächen hin. Aus diesem letztern Grunde wurde aber seine Neigung gegen $b = \infty \bar{P} \infty$ von 107° bis 113° gefunden (berechnet: $110^{\circ} 36'$). Sicher bestimmen ließe sich nur einmal ein anderes Prisma m (s. Tab.). Außer diesen sind noch zwei schärfere vorhanden, deren Zeichen indess nicht mit voller Sicherheit zu bestimmen waren. Die Neigung des einen, μ , zu b wurde im Mittel einiger, um mehrere Grade abweichenden, Bestimmungen zu $131^{\circ} 51'$ gefunden; das Zeichen $\infty \bar{P}_3^2$ würde $133^{\circ} 13'$ erfordern. Für das zweite ν ergab sich ebenso $154^{\circ} 23'$ (berechnet: $151^{\circ} 56'$ für $\infty \bar{P}_1$). Endlich liegt noch nahezu in der prismatischen Zone ein sehr steiles Octaëder z der Hauptreihe, ungefähr $a: b: 15c$. Dasselbe ist fast immer

vorhanden (vielleicht sogar mehrere), oft ziemlich vorherrschend (s. Fig. 2, 3, 4) und giebt zuweilen den Krystallen das Ansehen, ähnlich dem spiefsig krystallisirten Aragonit. Diese Flächen sind aber stets so matt und zusammengesetzt, dafs keine zuverlässigen Messungen zu erhalten waren, überdies sind sie sehr leicht mit Scheinflächen zu verwechseln, welche durch das Aneinanderlegen benachbarter Individuen entstanden.

Im Folgenden sind die sämtlichen Resultate der Messungen zusammengestellt. Es bedeutet dabei *a* die *Brachydiagonale*, *b* die *Makrodiagonale*, *c* die *Verticalaxe*; *A* die makrodiagonale Polkante, *B* die brachydiagonale Polkante, *C* die horizontale Basiskante der rhombischen Pyramiden. Für die Rechnung sind die mit * bezeichneten Werthe (s. darüber oben) genommen, und neben den daraus berechneten Neigungswinkeln ist jedesmal, wo ein Winkel nur an einem Krystall mit Sicherheit ermittelt werden konnte, dieser Werth allein als »beobachtet« angegeben, andernfalls das Mittel der zuverlässigsten Bestimmungen an mehreren Krystallen; letztere Zahlen sind mit M. (= Mittel) bezeichnet.

Axenverhältnifs:

$$a : b : c = 0,3758 : 1 : 0,3500.$$

Neigungswinkel:

		berechnet:	beobachtet:
<i>o : o</i>	Kante <i>A</i>		= *97° 22' M.
"	" <i>B</i>	= 151° 16'	151 18 M.
"	" <i>C</i>	89 42	
"	über die Basis	90 18	90 26
<i>o : b</i>			*104 22 M.
<i>n : n</i>	Kante <i>B</i>	58 18	(56° ungef.)
<i>n : b</i>		140 51	141° 37'
<i>n : o</i>		133 31	132 30
<i>α : α</i>	Kante <i>A</i>	174 50	174 45
"	" <i>B</i>	71 14	70 43 M. (appr.)
<i>α : b</i>		144 23	144 47 M.

		berechnet:	beobachtet:
$\beta : \beta$	Kante A	172° 38'	
"	" B	110 10	
$\beta : b$		124 55	124° 48' M.
$\beta : \alpha$		160 32	160 44
$\gamma : \gamma$	Kante A	171 38	171 26
"	" B	141 32	141 43 M.
$\gamma : b$		109 14	109 11 "
$\gamma : o$		142 52	142 58
$\beta : \gamma$		164 19	164 21
$\beta : \gamma^1)$		125 51	126 4
$\alpha : \gamma$		144 51	144 16
$p : p$ an a		138 48	
$p : b$		110 36	
$p : o$		134 51	134 59
$m : m$ an a		158 42	
$m : b$		100 39	100 40
$a : b$		90 0	89 55.

Spaltbar sind die Krystalle, wie schon Hr. Wöhler angegeben, nach $b = \infty P \infty$ mit ausgezeichneter Vollkommenheit, so daß man die dünnsten und biegsamsten Blättchen nach dieser Fläche ablösen kann. Ferner existirt ein fasriger Bruch nach dem Prisma p . Wegen der sehr großen Weichheit und Biegsamkeit, welche die des Gypses übertrifft, ist letzterer schwer darzustellen.

Optische Untersuchung. Die optischen Eigenschaften ließen sich, theils wegen der Kleinheit der meisten Krystalle, besonders aber wegen der Schwierigkeit des Schleifens einer so weichen und biegsamen Substanz, senkrecht auf den Hauptblätterbruch, der dem des Glimmers Nichts nachgiebt, nur sehr unvollständig bestimmen. Die optische Axenebene ist die vollkommene Spaltfläche $\alpha \tilde{P} \infty$, von den in dieser Ebene liegenden Elasticitätsaxen ist die Hauptaxe die der kleinsten, die Brachydiagonale die der größten Elasticität. Von den normal zu jener Fläche angelegten Schliffen gelang aus den

1) Die an der anderen Seite liegende Fläche von γ , gemessen über δ .

bereits angegebenen Gründen nur derjenige senkrecht zur verticalen Axe so weit, um in Luft einige undeutliche Farbenringe zu zeigen, welche in Oel mit Natriumlicht zwar mehr hervortraten, ohne indeß so deutliche Axenbilder zu liefern, daß die Platte zur genauen Messung des Axenwinkels tauglich gewesen wäre. Der Winkel der optischen Axen ergab sich als nahe einem rechten gleich; wahrscheinlich ist also die vertikale Axe *c* die erste Mittellinie, und, da diese die Axe kleinster Elasticität ist, die Krystalle negativ.

Die Abweichung der optischen Eigenschaften von denen des isomorphen Antimonoxys, welche Hr. Descloizeaux (*Nouv. rech. s. l. propr. opt. d. crist. Par. 1867, p. 58*) mitgetheilt, sind sehr erheblich.

Das *specifische Gewicht* der rhombischen As_2O_3 wurde in absolutem Alkohol (wegen der Löslichkeit in Wasser), dessen spec. Gew. in zwei Versuchen zu 0,79567 und 0,79535 bestimmt wurde, genommen und daraus dasjenige in Bezug auf Wasser berechnet. Es ergab sich zu 4,151 (ein weniger genauer Controllversuch 4,217). Diese Zahl ist so viel höher, als die von Hrn. Claudet gefundene (s. S. 419) von 3,85, daß die Substanz des Letzteren wahrscheinlich schon theilweise paramorphosirt gewesen seyn muß. Bei der arsenigen Säure ist demnach, wie beim Antimonoxyd, das spec. Gew. der rhombischen Modification höher, als das der regulären, wie folgende Uebersicht zeigt:

	As_2O_3	Sb_2O_3
Regulär:	3,70	5,26
Rhombisch:	4,15	5,57

II. Antimonige Säure.

A) Reguläre.

Während bei der arsenigen Säure die octaëdrische Form die gewöhnlich sich bildende, die prismatische die weit seltene ist, verhält sich die analoge Sauerstoffverbindung des Antimons bekanntlich umgekehrt. Sie krystallisirt gewöhnlich in Formen des rhombischen Systems. Reguläre Octaëder hat nach Mitscherlich (d. Ann. Bd. XXVI, S. 180)

zuerst von Bonsdorff dargestellt, indem er Antimonchlorid in kohlensaurem Natrium löste, wobei sich das Oxyd in der genannten Form abschied. Hr. Wöhler erwähnt ausserdem a. a. O., daß Zinken auf der Harzgeroder Hütte beim Schmelzen von Schwefelantimon Octaëder von Sb_2O_3 beobachtet, und er selbst durch anhaltendes Schmelzen von Antimon dergleichen dargestellt habe. Hr. Pasteur, der von Bonsdorff's Versuch nicht gekannt zu haben scheint, hat diese Modification in ganz analoger Weise, wie jener, erhalten (*Ann. d. pharm. et chim.* [3], t. XIII, p. 399). Er hat frisch gefälltes und mit überschüssiger kohlens. Natriumlösung ausgewaschenes Algarothpulver mehrere Tage lang mit jener digerirt; das entstandene bräunliche Oxyd zeigte unter dem Mikroskop Octaëder (zuweilen auch Cubooctaëder), daneben aber auch prismatische Krystalle. Hr. Debray (a. a. O.) giebt an, daß die Auflösung von Antimonoxhydrat in Kalilauge beim Erkalten kleine Octaëder liefere, und daß (nach Mitscherlich) besonders große zu erzielen seyen, wenn man eine Lösung von SbCl_3 in HCl mit heißem Wasser versetzt, bis der Niederschlag sich eben nicht wieder auflöst, und erkalten läßt.

Viel ausgezeichnete und größer krystallisirt findet sich nun, bisher aber nur an zwei Fundorten, das octaëdrische Antimonoxyd in der Natur als *Senarmontit*, in der Provinz Constantine in Algier und bei Perneck in Ungarn. Von diesem Mineral theilt Hr. Descloizeaux (*Nouv. rech. s. l. propr. opt. d. crist. Par.* 1867, p. 9) mit, daß die Krystalle desselben ähnliche Erscheinungen darbieten, wie sie derselbe Beobachter an dem Boracit gefunden hat. Platten, senkrecht zu den Octaëderaxen geschliffen, zeigen bei parallelem Licht im Polarisationsapparat unregelmäßige Farben und eine mehr oder weniger vollständige Auslöschung in vier triangulären Sektoren, welche durch schmale gekrümmte Banden, die aufeinander rechtwinkelig und den Würfelflächen parallel sind, getrennt werden. Das convergirende Licht läßt hie und da ein Ringsystem, durchschnitten von einer schwarzen Bande und verschieden orientirt je nach der untersuchten Platte,

erkennen. Dasselbe scheine einer optischen Axe, die etwas schief zur Platte steht, zu entsprechen. Obgleich die Ringe im Allgemeinen breiter, weniger zahlreich und mehr verwachsen, als im Bořacit, seyn, so meint doch Hr. Descloizeaux, daß die Erscheinung ohne Zweifel von der Einlagerung zahlreicher, doppeltbrechender Lamellen einer andern Substanz herrühre, während es wenig wahrscheinlich sey, daß es die Wirkung unregelmäßiger Polarisation sey. Da die eingelagerte Substanz kein Weißspiegglanzerz, das zwei sehr nahe liegende optische Axen besitzt, seyn kann, vermuthet er darin rhombische arsenige Säure, da der Senarmontit oft Spuren von Arsen enthält. Allerdings ist durch die oben mitgetheilten Beobachtungen erwiesen, daß die rhombische arsenige Säure zwei sehr divergirende Axen besitzt, doch scheint mir die Doppelbrechung derselben nicht so stark zu seyn, daß sie in so dünnen Lamellen, in denen sie hier anzunehmen wäre, noch derartige Farbenringe zeigen könne. Auch erscheint das Zusammenkrystallisiren der rhombischen Modification der einen mit der octaëdrischen der andern Säure *chemisch* ziemlich unwahrscheinlich, vielmehr liegt es näher, anzunehmen, daß der geringe Arsengehalt als isomorphe Beimischung (regulär) darin vorhanden ist. Die Beobachtungen Hrn. Descloizeaux's und einige eigne darüber scheinen mir auf eine andere Erklärung hinzudeuten. Durch die octaëdrische Spaltbarkeit der Substanz ¹⁾ ist es leicht, sehr kleine und dünne, ganz durchsichtige Spaltungsblättchen zu erhalten; diese unter einem stärkern Mikroskop untersucht, ließen keine fremdartige Einlagerung, oft aber eine eigenthümliche Zusammensetzung und Streifung nach den Octaëderflächen erkennen. Verband man mit dem Mikroskop eine polarisirende Vorrichtung, so zeigten klare derartige Splitter überall gleichmäßig eine ganz regelmäßige zweimalige Auslöschung beim Drehen, vollständig wie ein zweiaxiger Krystall, obgleich ihre Gestalt sie deutlich als gespaltene Octaëdersegmente kennzeichnete. Andere Stückchen waren durch eine deutliche Gränze in

1) Dieselbe wurde mir gütigst von Hrn. G. Rose zur Verfügung gestellt.

zwei Theile geschieden, in welchen die Lage der optischen Hauptschnitte und auch die oberflächliche Streifung eine andere war. Diese Erscheinungen erinnern so auffallend an die im Alaun, von welchem Hr. Reusch (diese Ann. Bd. 132, S. 618) nachgewiesen hat, daß er in den Octaëdersectoren durch Spannungen, die jedenfalls bei dem Act der Krystallisation eingetreten sind, in sehr regelmäßiger Weise doppeltbrechend ist, so daß es der Verfasser für wahrscheinlicher hält, daß dieselbe Ursache auch die eigenthümlichen Erscheinungen, welche der Sénarmontit darbietet, bedinge. Damit würde vor Allem auch die Beobachtung des Hrn Descloizeaux selbst über die Auslöschung in vier triangulären Sektoren, welche ganz analog der Erscheinung am Alaun ist (s. Reusch a. a. O.), übereinstimmen. Was die im Polarisationsmikroskop sichtbaren Farbenringe betrifft, so mußte diese dann in derselben Weise, wie in gepressten und gekühlten Gläsern, entstehen, womit ihr Ansehen nach den Beobachtungen, die der Verfasser angestellt hat, nicht im Widerspruch zu stehen scheint.

Der Brechungsexponent des Sénarmontit ist = 2,073
Roth, 2,087 Gelb nach Descloizeaux.

Das spec. Gew. = 5,22 — 5,30.

B) Rhombische antimonige Säure.

In dieser Form tritt dieselbe gewöhnlich auf beim Erhitzen von Antimon unter Luftzutritt, wo sich, wie bekannt, der Regulus beim Erkalten mit kleinen glänzenden Nadeln umkleidet. Derselben gehört ferner der Niederschlag an, der sich bei allmählichem Zusatz von kohlensaurem Natrium zu einer Lösung von Sb Cl_3 in Salzsäure bildet (Mitscherlich). Wie bei der arsenigen Säure, hat Hr. Debray (a. a. O.) auch für die antimonige nachgewiesen, daß sich die prismatische besonders in höherer Temperatur bildet, indem er fand, daß die aus sauren, wie aus alkalischen Lösungen oberhalb 100° erhaltene Säure stets die rhombische, wie fast immer auch die durch die Wärme allein dargestellte, ist.

Endlich ist die rhombische Form auch diejenige, in welcher gewöhnlich das Antimonoxyd in der Natur (als *Weißspiesglanzerz*, *Antimonblüthe*, *Exitèle*) auftritt. Die Krystallform der Antimonblüthe hat bereits 1824 Mohs (Mineralogie II, 168) kennen gelehrt. Er führt als vorkommende Flächen auf: ein Prisma M von $136^{\circ} 58'$, ein nicht genau meßbares brachydiagonales Doma p , dem er den Endkantenwinkel $70^{\circ} 32'$ (den des regulären Octaëders) zuschreibt, die Abstumpfung der Combinationskanten beider durch ein Octaëder P , endlich das Brachypinakoid h . Das Octaëder P nimmt er zur Grundform¹⁾ und giebt ihm das Axenverhältniß a (Verticale): $b:c = 10:\sqrt{12,5}:\sqrt{7,77}$. Da er für dieses so wenig, als für das Doma, wirkliche Messungen angiebt, muß man die Form der Antimonblüthe als nur unvollständig bekannt ansehen. Die Angaben von Mohs sind in allen spätern Handbüchern der Mineralogie unverändert wiedergegeben, mit Ausnahme desjenigen von Hrn. Breithaupt, welcher die hypothetische GröÙe $109^{\circ} 28'$ dem Endkantenwinkel, nicht wie Mohs, dem Seitenkantenwinkel des Domas zuschreibt. Hr. Dana (i. d. letzten Aufl. seiner Mineralogie S. 184) giebt ebenfalls keine neuen Messungen, nimmt aber das von Mohs bestimmte Prisma M zum Grundprisma ∞P , dessen Doma p als $\check{P}\infty$; dadurch erhält er das Axenverhältniß $a:b:c = 0,3943:1:1,4141$ ($= 1:2,5365:3,5868$). Die von Mohs beobachteten Formen erhalten dann die Zeichen: $M = \infty P$, $h = \infty \check{P}\infty$, $p = \check{P}\infty$, $P(\text{Mohs}) = 2\check{P}2$. Außerdem führt Hr. Dana als beobachtete Flächen noch $\frac{1}{2}\check{P}\infty$ und $4\check{P}\infty$ auf, ohne über ihr Vorkommen oder etwaige Messungen derselben etwas mitzutheilen. Hr. Descloizeaux giebt (*Nouv. rech. p. 58*) für das Weißspiesglanzerz den Prismenwinkel von Mohs, $136^{\circ} 58'$, und die Spaltbarkeit nach diesem Prisma und nach $\infty \check{P}\infty$ an, während Mohs die Absonderung nach der letztern Fläche nicht als Spaltbarkeit, sondern als eine Folge von Zusam-

1) In diesem Falle erhält das Prisma M das Zeichen $\infty \check{P}2$ und das Doma p d. Z. $\frac{1}{2}\check{P}\infty$.

mensetzung aus mehreren Individuen ansah, was indess nicht begründet zu seyn scheint. Hr. Descloizeaux beschreibt die braunen Krystalle von Bräunsdorf als keilförmige Octäeder, bestehend aus dem glattgerundeten Doma $\frac{1}{3}P\infty$ oder $\frac{1}{4}P\infty$; für die weissen, nach $\infty P\infty$ tafelförmigen Krystalle von Przibram und Sempsa (Provinz Constantine) giebt er an, daß sie manchmal das Doma $\frac{1}{3}P\infty$ zeigen. Auch hier sind keine neuen Messungen mitgetheilt. Von den durch Hrn. Descloizeaux's Beschreibung so genau charakterisirten Krystallen von Bräunsdorf habe ich ein in dem hiesigen königl. Mineralien cabinet befindliches Exemplar gemessen. Das Prisma gab im Mittel $137^{\circ} 42'$, doch waren die Flächen gestreift und lieferten keine einfachen Bilder. Die brachydomatischen Flächen waren so stark gekrümmt und so matt, daß eine Messung ganz unmöglich war. Indess liefs sich erkennen, daß zwei Domen vorhanden waren, von denen das eine nach schätzungsweiser Messung, mittelst des Eintretens des Lichtschimmers auf den Flächen, einen Endkantenwinkel von ungefähr 110° besafs, das andere flacher war. Bei Annahme des Axenverhältnisses, dessen sich Hr. Dana und wahrscheinlich auch Hr. Descloizeaux bediente, würde dem ersteren also wohl das Zeichen $\frac{1}{2}P\infty$, letzterem vielleicht $\frac{1}{3}P\infty$ oder $\frac{1}{4}P\infty$ zukommen. Diese Krystalle entsprechen ferner vollkommen der Figur und Beschreibung, welche Hr. Breithaupt (Lehrb. d. Mineral. Bd. II, S. 185 und Fig. 194) von den Bräunsdorfer Krystallen giebt, der sie als Combination eines Prismas von $136^{\circ} 58'$ und eines Brachydoma von $109^{\circ} 28'$ Endkantenwinkel beschreibt. Man sieht hieraus, daß unsere Kenntniß der Krystallform der Antimonblüthe keineswegs eine genaue und vollständige ist, und es daher sehr wünschenswerth wäre, mit möglichst guten Krystallen, wie sie dem Verfasser nicht zu Gebote standen, eine Revision derselben vorzunehmen¹⁾.

1) Hr. Pasteur hat zuerst die Bemerkung gemacht (*Ann. chim. phys.* t. XXII, p. 276), daß in dimorphen Körpern fast immer solche Winkel vorkommen, welche gewissen der andern Form sehr nahe stehen.

Spec. Gewicht = 5,566 Mohs.

Die optischen Eigenschaften s. Descloizeaux, *Nouv. rech. s. l. propr. opt. etc.*, 58.

Vergleichung der Krystallformen der rhombischen arsenigen und antimonigen Säure.

Wie aus dem bereits Mitgetheilten hervorgeht, haben die beiden in Rede stehenden Substanzen, deren Isomorphie ihrer so völlig analogen Constitution halber keinem Zweifel unterliegen kann, nur eine einzige gemeinschaftliche Krystallgestalt, das Prisma von $137^{\circ} 42'$ ($136^{\circ} 58'$ Mohs) der Antimonblüthe und das von $138^{\circ} 48'$ der arsenigen Säure. Es ist also passend, dieses, nach welchem auch bei beiden die Spaltbarkeit geht, zum Grundprisma beider Krystallreihen zu nehmen. Zur primären Pyramide empfiehlt sich in der reichen Formenreihe, welche der letztgenannte der beiden Körper aufzuweisen hat, die von uns gewählte σ durch ihr stetes Vorherrschen, durch die verhältnißmäßig größere Einfachheit der auf sie bezogenen Zeichen der andern Gestalten, durch ihre Mittelstellung zwischen den sehr flachen Pyramiden (α , β , γ) einerseits und den sehr steilen (n , z) andererseits, endlich dadurch, daß sie eine der zugehörigen zu jenem, als primäres zu betrachtenden Prisma ist. Dar- nach ist das Axenverhältniß der arsenigen Säure, wie bereits angegeben:

$$a : b : c = 0,3758 : 1 : 0,3500.$$

Beziehen wir nun die am Weißspießglanzerz beobachteten Flächen auf ein entsprechendes Axenverhältniß, so müssen die von Mohs angegebenen folgende Zeichen erhalten: $M = \infty P$, $p = 4\check{P}\infty$, $P = 4\check{P}\frac{1}{2}$, $h = \infty\check{P}\infty$. Das von Hrn. Breithaupt als primäres angegebene Brachydoma von $109^{\circ} 28'$ Endkantenwinkel wird dann $2\check{P}\infty$, die von Hrn. Dana als $\frac{1}{3}\check{P}\infty$ und $4\check{P}\infty$ angeführten Domen wer-

Dies ist auch der Fall bei dem Antimonoxyd, wo der Winkel eines Doma dem Octaëderwinkel so nahe steht, daß Mohs ihn demselben gleich gesetzt hat.

den resp. $\frac{4}{3}\check{P}\infty$ und $16\check{P}\infty$, endlich das von Hrn. Des-
cloizeaux und von mir als ungefähr $\frac{1}{3}\check{P}\infty$ oder $\frac{1}{4}\check{P}\infty$
angegebene wird $\frac{4}{3}\check{P}\infty$ oder $\check{P}\infty$. Mit Zugrundelegung der
neuen Messung des Prisma zu $137^{\circ} 42'$ und der von Mohs
herrührenden hypothetischen Annahme des Winkels $4\check{P}\infty$
: $4\check{P}\infty = 70^{\circ} 32'$, für welche noch kein Ersatz durch eine
erneute Messung geliefert worden ist, berechnet sich das
Grundparameterverhältniss der Antimonblüthe zu:

$$a : b : c = 0,3869 : 1 : 0,3710,$$

welches, zusammen mit dem damit zu vergleichenden der
rhombischen arsenigen Säure als ein vorläufiger Ausdruck
der Isomorphie der beiden Körper dienen kann, bis neue
Untersuchungen das zweite der beiden Verhältnisse genauer
festgestellt haben werden.

Berlin, Mai 1869.

VI. Ueber Krystallform und Circularpolarisation und über den Zusammenhang beider beim Quarz und überjodsauren Natrium; von Paul Groth.

(Aus den Monatsber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. Febr. 1869 vom Verf.
mitgetheilt.)

Es ist bekannt, dass man bisher unter den einaxigen circu-
larpolarisirenden Krystallen am Quarz allein mit Sicherheit
solche Krystallflächen kennt, welche den Sinn der Drehung
der Polarisationssebene des Lichtes vorher zu bestimmen er-
lauben. Es sind diess die *Trigonoëder* (trigonalen Pyrami-
den), welche bei rechtsdrehenden Krystallen die Kante des
Hauptrhomboëders, wenn der Beobachter eine obere Fläche
desselben vor sich hat, mit der zur rechten Seite liegenden
Prismenfläche abstumpfen; ferner die *Trapezoëder*, von wel-
chen zweierlei Arten unterschieden werden müssen, welche

Hr. G. Rose in seiner Arbeit »über das Krystallisationssystem des Quarzes, Berl. 1846 (Abh. d. Akad. d. Wiss.) als Trapezoëder *erster* und *zweiter Ordnung* trennt. Die dihexagonale Pyramide zerfällt durch Hemiëdrie in zwei Skalenoëder, von denen eines (1. Ordnung) seine flacheren Polkanten über dem Hauptrhomboëder liegen hat, das andere (2. Ordnung) dem Gegenrhomboëder entspricht. Aus jedem dieser beiden entsteht durch nochmalige Hemiëdrie (Telartoëdrie) ein rechtes und ein linkes ¹⁾ *Trapezoëder*, deren Flächen also an oder unter dem Hauptrhomboëder liegen, wenn sie erster Ordnung sind, unter dem Nebenrhomboëder, wenn sie einem der weit seltneren Trapezoëder zweiter Ordnung angehören. Zwischen dem Auftreten dieser Formen und der Drehung besteht nun folgende gesetzmäßige Beziehung:

Rechtsdrehende Krystalle zeigen *rechte* Trapezoëder erster Ordnung und *linke* der zweiten (entgegengesetzten) Ordnung;

Links-drehende Krystalle *linke* Trapezoëder erster und *rechte* zweiter Ordnung.

(Würde man das Haupt- und das Nebenrhomboëder mit einander vertauschen, so würde sich das ganze Gesetz umkehren.)

Rechte und *linke* Trapezoëder gleicher Ordnung und gleichnamige verschiedener Ordnung schliessen sich aus. Wo sich dieselben an Quarzkrystallen zusammenfinden, hat man es stets mit Zwillingungsverwachsungen zweier Individuen zu thun, wie dieß zuerst Hr. G. Rose l. c. nachgewiesen hat. Gewöhnlich ist diese Zusammensetzung aus zwei Krystallen auch äußerlich zu erkennen und die Trapezoëderflächen sind unregelmäßig, theils rechts, theils links, vorhanden; zu diesen gehören die von Hrn. Dove (Farbenlehre S. 253,

- 1) Hierbei ist immer dasjenige Trapezoëder ein *rechtes* genannt, welches aus einem Skalenoëder, dessen flachere Polkante der oberen Hälfte dem Beobachter zugekehrt ist, durch Bleiben der *rechten* *obern* Fläche und der entsprechenden, durch Verschwinden der *linken* und ihrer Zugehörigen, entsteht (vergl. G. Rose l. c. S. 46, Anm. 2).

Pogg. Ann. Bd. 40, S. 607) optisch untersuchten Krystalle mit rechten und linken Trapezflächen, von welchen Derselbe zeigte, daß sie aus rechts- und linksdrehenden Parthieen zusammengesetzt seyen. Doch beschreibt Hr. G. Rose, l. c. S. 40, Fig. 50, kleine Krystalle eines schwach violblau gefärbten Quarzes aus Brasilien, welche anscheinend völlig einfach sind und ein vollständiges Skalenoëder, d. h. die Combination *desselben* rechten und linken Trapezoëders erster Ordnung tragen. Hr. G. Rose war so gütig, mir einige derselben zur Untersuchung zu übergeben, da gerade dieses Vorkommen wegen der großen Regelmäßigkeit der genannten Form zuweilen als Beweis angeführt wird (z. B. Naumann's Elem. d. theor. Krystallographie S. 223, Anm.) dafür, daß rechte und linke Trapezoëder zusammen vorkommen könnten. Ich habe von einem ziemlich klaren Krystall eine Platte derart geschliffen, daß auf drei der sechs Seitenflächen jedesmal *beide* Trapezoëderflächen erhalten blieben, so daß man *genau denjenigen Theil* des Quarzkrystalls auf seine Drehung untersuchen konnte, welcher die besprochenen Flächen enthielt. Es zeigte sich nun im polarisirten Licht, daß auch dieser Quarz ein Zwilling eines rechts- und eines linksdrehenden Krystalls sey, von derselben Art der Verwachsung, wie die großen Amethyste von Brasilien *ohne* Trapezflächen sie zeigen. Fig. 6 Taf. VII giebt in 5 bis 6facher Vergrößerung eine Skizze seiner Zusammensetzung, wobei die sechs prismatischen Seitenflächen gleichsam aufgeschlagen daneben gezeichnet sind, um das Auftreten der Trapezoëderflächen an denselben zu zeigen. Die Platte besteht in der Mitte aus linksdrehendem Quarz (durch Schraffirung bezeichnet); drei Sektoren gleicher Substanz ziehen sich von da nach denjenigen Theilen des Randes, welche linke Trapezoëderflächen tragen. Die punktirt bezeichnete scharf begränzte Parthie besteht in der ganzen Dicke der Platte aus rechtsdrehendem Quarz, und hier nimmt auch die gleichnamige Trapezoëderfläche fast die ganze Dicke ein. Alle anderen, weiß gelassenen, Theile der Platte bestehen in der obern Schicht, wo die rechten Trapezoëder-

flächen sich befinden, aus rechts drehender, in der untern Schicht der Platte aus linksdrehender Substanz, so daß sie sehr schön die Airy'schen Spiralen zeigen. Die Gränze beider Individuen ist dort, wo der Krystall Trübungen enthält (die auch in der Zeichnung angedeutet sind) verwaschen, sonst scharf. Demnach ist dieser Krystall ein Zwilling aus einem rechten und einem linken mit theils vertikalen, theils horizontalen Begränzungsflächen, wie dieß bereits Hr. G. Rose vermuthet hatte, und es ist also auch dieses Vorkommen auf jene oben ausgesprochenen, wohl allgemein für den Quarz gültigen Gesetze zurückgeführt.

Beim normalen überjodsauren Natrium $\text{NaJO}_4 + 3 \text{ aq.}$ welches Hr. Rammelsberg (krystall. Chemie, S. 148) beschrieben, hat vor einiger Zeit Hr. Ulrich in Oker *Circularpolarisation* entdeckt. Nach einer brieflichen Mittheilung an den Verfasser, hat er unter den von Hrn. Rammelsberg ihm übergebenen Krystallen sowohl rechte als linke gefunden, und durch Uebereinanderlegen zweier die Airy'schen Spiralen beobachtet.

Die Krystalle dieses Salzes sind (vergl. Rammelsberg l. c.) durch ihre Hemimorphie ausgezeichnet, indem sie einerseits vorherrschend von der Basis begränzt werden, während das andere Ende von derselben Nichts zeigt. An diesem Pol herrscht gewöhnlich (s. Fig. 7 bis 9 Taf. VII) ein Rhomboëder $r = R$ von dem Axenverhältniß $a : c = 1 : 1,094$, mit Polkantenwinkeln von $94^\circ 28'$ und $38^\circ 22'$ Neigung der Flächen gegen die Hauptaxe (Rammelsberg), vor. Geht man von diesem als Grundrhomboëder aus, so findet sich ferner das nächste schärfere $2r' = -2R$ und sehr schmal die gerade Abstumpfung der Polkanten von R , d. i. $\frac{r'}{2} = -\frac{1}{2}R$. Außerdem giebt Hr. Rammelsberg noch undeutliche Flächen eines Dreikantners (Skalenoëders) aus der Endkantenzone des Hauptrhomboëders an. — Ich verdanke der Güte desselben die Mittheilung einer Anzahl schöner neu von ihm dargestellter Krystalle, welche er mir übergab,

um jene interessante Entdeckung des Hrn. Ulrich an demselben weiter zu verfolgen und genaue Bestimmungen des Drehvermögens anzustellen. An diesem fand ich nun, daß jene von Hrn. Rammelsberg an weniger deutlichen Krystallen für Skalenoëder genommenen Formen nicht solche, sondern theils *trigonale Trapezoëder*, theils *Trigonoëder*, seyen, da besonders an den schön ausgebildeten größten Krystallen in der That schiefe Abstumpfungen der Polkanten des Grundrhomboëders sich finden, *diese aber stets nur nach einer bestimmten Seite geneigt sind*. Es ist also das überjodsaure Natrium die *zweite* derartige Substanz, da man sowohl Trigonoëder, als Trapezoëder bisher nur am Quarz kannte.

Die als *trigonale Pyramide* (Trigonoëder) erkannte Form, s Fig. 7 Taf. VII, gehört zu den schiefen Abstumpfungen der Polkanten $r:r$ und hat das Zeichen:

$$s = \frac{\frac{1}{2}P^2}{4} = (3a : \frac{3}{2}a : 3a : c),$$

ist also flacher, als die Rhombenflächen des Quarzes. Der Messungen bedurfte es nur *eine*, da die Flächen in der Endkantenzone von r liegen; diese ergab:

	berechnet:	beobachtet:
$s_{(1)} : r_{(1)}$	$154^\circ 22'$	154° ungef.
$s : c$ (Basis)	143 54.	

Dieses Trigonoëder liegt, wie man aus der Figur sieht, zur Linken des Hauptrhomboëders, ist also ein *linkes*. Es konnte nur an einem Krystall meßbar beobachtet werden. Dagegen finden sich sehr häufig Flächen, s Fig. 8, welche *flacher* gegen die von $-\frac{1}{2}R$ geneigt sind, und in derselben Zone liegen, also die Kanten von s und $-\frac{1}{2}R$ abstumpfen würden. Dieß sind Trapezoëder *zweiter Ordnung*, da sie die Hälften von denjenigen Skalenoëdern sind, welche dem (hier nicht auftretenden) Gegenrhomboëder entsprechen. Ihre Flächen sind immer nur *einseitig* vorhanden, also entweder *nur linke* oder *nur rechte* (beide etwa gleich häufig). Diese sind stets nach $-\frac{1}{2}R$ und nach R zu so stark gerundet (s. die Andeutung dieses Verhältnisses in der Fig. 8)

dafs sich keine genauen Messungen anstellen liefsen; der am meisten spiegelnde Theil dieser ziemlich matten Flächen war etwa 174° gegen die von $-\frac{1}{2}R$ geneigt, entsprach also nahezu den krystallographischen Zeichen

$$z = \frac{5}{4} P^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{15}{7} a : \frac{15}{8} a : 18 a : c \right).$$

Dagegen liefs sich ein anderes Trapezoëder, ebenfalls eines der zweiten Ordnung, aber nicht in der Polkantenzone von R gelegten, genauer bestimmen. Es ist die Form t in Fig. 9 Taf. VII und hat das Zeichen

$$t = \frac{3}{4} P^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3}{2} a : a : 3 a : \frac{3}{4} c \right)$$

oder: $(2 a : \frac{4}{3} a : 4 a : c)$.

Die Neigungen dieser kleinen Flächen gegen die beiden benachbarten Rhomboëderflächen ($r_{(1)}$ und $r_{(2)}$ in der Fig.), sowie gegen die Basis wurden gemessen; da aber auch die letztern Flächen nicht ganz eben waren, sondern mehrere Bilder reflectirten, so ist jede Einstellung auf $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$, also die Messung jedes Winkels zwischen zwei Flächen nur auf 1 bis $1\frac{1}{2}^\circ$ genau, was aber für die Bestimmung des Zeichens des Trapezoëders genügt. Es wurde gefunden:

	berechnet:	beobachtet:
$t_1 : c$ (Basis)	$39^\circ 53'$	$41^\circ 18'$
$t_1 : r_{(2)}$	$124 \ 50$	$126 \ 9$
$t_1 : r_{(1)}$	$148 \ 54$	$147 \ 38$

t_1 liegt in der Zone der darüberliegenden Fläche von $-\frac{1}{2}R$ und der Fläche von ∞R , auf welche $r_{(1)}$ grade aufgesetzt ist.

Endlich findet sich über den Flächen des Hauptrhomoëders oft noch durch eine matte sehr gerundete Fläche ein flacheres Rhomboëder erster Ordnung x angedeutet, deren eine Seite in die gerundete z Fläche übergeht (s. Fig. 8).

Es wurde nun eine Anzahl Krystalle, welche die Flächen der Trapezoëder z , theils rechte, theils linke, enthielten, angeschliffen und auf den Sinn der Drehung untersucht. Es fand sich, dafs zwischen beiden Erscheinungen dieselbe Be-

ziehung stattfindende, wie beim Quarz; demnach ist, da hier nur Trapezoëder zweiter Ordnung, die bei letzterem Mineral sehr seltenen, vorhanden sind, die Beziehung die folgende:

1) *Rechtsdrehende* Krystalle des überjodsäuren Natriums tragen *linke* Trapezoëder zweiter Ordnung;

2) *Links-drehende* tragen *rechte* Trapezoëder zweiter Ordnung.

Zwillinge: Die Krystalle sind fast sämmtlich einfache; nur an einigen Individuen fand ich Zwillinge mit der Fläche des Hauptrhomboëders verbunden, so daß die vier übrig bleibenden Hauptrhomboëderflächen des obern Pols zu je zwei fast in eine Ebene fallen, da das Rhomboëder dem Würfel sehr nahe steht. Da diese Krystalle aber keine Trapezoëderflächen zeigten und, von einer früheren Darstellung herrührend, durch Verwitterung trübe geworden waren, konnte nicht ausgemacht werden, ob die beiden den Zwilling bildenden Individuen gleicher oder entgegengesetzter Drehung waren.

Was die *Circularpolarisation* betrifft, so zeigten die Messungen derselben, daß, wie in allen analogen Fällen, die der rechtsdrehenden Krystalle ebenso groß war, als die der links drehenden, und daß die *Größe der Drehung* die des Quarzes noch um ein Weniges übertrifft, diese Substanz also nach dem Zinnober, dessen außerordentlich große Circularpolarisation Hr. Descloiseaux kennen gelehrt hat, das stärkste Drehvermögen zeigt.

Die Messungen desselben wurden nach der Brocch'schen Methode mittelst des Spectralapparats ausgeführt, um die Drehung für die einzelnen Farben zu bestimmen, und zwar wurde mittelst der Scale die Stelle gewisser Fraunhofer'scher Linien bestimmt, und die Mitte des dunkeln Absorptionsstreifens auf diese Stelle eingestellt. Die beiden besten Platten, deren Dicke mit dem Sphärometer bestimmt wurde, gaben folgende Resultate:

1. Platte, *rechts drehend*, Dicke 3,25^{mm}.*Drehung*

für die Linie	$C = 64^{\circ},4$, d. i. für 1 ^{mm} Dicke	$= 19^{\circ},8$
D	76,0	23,4
E	93,8	28,9
F	111,3	34,3
G	155,5	47,8.

2. Platte, *links drehend*, Dicke 2,90^{mm}.*Drehung*

für die Linie	$C = 56^{\circ},8$, d. i. für 1 ^{mm} Dicke	$= 18^{\circ},9$
D	67,3	23,2
E	81,5	28,1
F	98,6	34,0
G	134,6	46,4.

Beide Reihen stimmen in Betreff der mittleren Linien genauer überein, als für C und G , weil in jenem Theile des Spectrums der Absorptionsstreifen schärfer erscheint. Das Mittel dieser beiden Zahlenreihen und zum Vergleich die denselben Linien entsprechenden Drehungen des Quarzes nach den neueren Messungen von Hrn. Stefan (Sitzungsberichten d. Wiener Akad. math. naturw. Klasse Bd. 50, Abth. II, S. 383) sind die folgenden:

<i>Drehung</i> des überjodsaur. Natr.,	des Quarzes
für $C = 19^{\circ},4$	$17^{\circ},2$
D 23,3	21,7
E 28,5	27,5
F 34,2	32,7
G 47,1	42,4.

Die Lösung dieses Salzes zeigt keine Einwirkung auf das polarisirte Licht; es wurde eine kalt gesättigte Auflösung solcher Krystalle, welche keine Trapezoëder zeigten, sowie eine nicht ganz gesättigte von nur linken Krystallen im Saccharimeter untersucht.

Bei dieser Substanz sind, ganz ebenso, wie beim Quarz, *niemals* entgegengesetzte Trapezoëder gleicher Ordnung an demselben einfachen Krystall beobachtet worden, also sind bis jetzt nie die beiden Theilformen, welche durch Hemiëdrie aus demselben Körper entstehen, zusammen gefunden

worden, wenn es solche Theilformen waren, welche einander nicht congruent, sondern von denen das eine das Spiegelbild des anderen ist (*enantiomorphe* Gestalten nach der Naumann'schen Bezeichnung). Diefs scheint einen durchgreifenden Unterschied anzudeuten dieser Hemiëdrien von solchen, welche zwei einander congruente, nur durch Drehung verschiedene Hälftgestalten liefern, und welche letztere sehr oft an demselben Individuum zusammen vorkommen. Dann müßte man alle Arten von Hemiëdrien und Tetartoëdrien einaxiger Krystalle in zwei Klassen theilen:

1) *Congruente Hem. und Tet. (hem. superposable)*, welche die Krystallformen in je zwei Hälftgestalten zerfallen lassen, welche nur durch ihre Stellung sich unterscheiden und an demselben Krystall zusammen vorkommen können (*keine Circularpolarisation*).

2) *Enantiomorphe Gem. und Tet. (hem. non superposable)*, welche Theilgestalten liefern, die durch Drehung nicht zur Deckung zu bringen sind (*rechte und linke*) und welche an demselben Krystall einander anschließen, und zwar ist diess der Fall mit entgegengesetzten Hälftgestalten derselben Ordnung und gleichnamigen verschiedener Ordnung.

Obgleich für diese letztere Klasse bisher nur der Quarz und das überjodsaure Natrium bekannt sind, so ist doch wohl anzunehmen, daß mit diesen Eigenschaften *stets* auch Circularpolarisation verbunden seyn wird, und zwar in der Art, wie es bei diesen beiden Substanzen der Fall ist, daß verschiedennamige Trapezoëder verschiedener Ordnung, sowie gleichnamige gleicher Ordnung *denselben* Sinn der Drehung besitzen. Dafür, daß der angedeutete Unterschied dieser letzten Art von Hemiëdrien von allen übrigen, begründet ist, spricht ferner die Betrachtung, daß ein solcher Krystall, der die beiden entgegengesetzten Theilgestalten gleichzeitig enthielte, gar *keine* Drehung besitzen dürfte, wenn man den Zusammenhang zwischen Krystallform und Drehung als allgemein gelten läßt, wie er bis jetzt allerdings erst an zwei Substanzen, aber hier ohne Ausnahme,

gefunden worden ist. Solche nicht drehende Krystalle haben sich aber weder von Quarz, noch von überjodsauren Natrium, bis jetzt gezeigt. Damit stimmen ferner auch die Beobachtungen von den HH. Rammelsberg und Marbach (Pogg. Ann. Bd. 90 und 91) über das chlorsaure Natrium überein, welches Salz enantimorphe (tetartoëdrische) Combinationen des Pentagondodekaëders mit einem Tetraëder, entweder nur dem linken oder nur dem rechten, zeigt. In wieweit die obigen Gesetze die enantimorphe Hemiëdrie des rhombischen Systems berühren, bei welcher bekanntlich die Circularpolarisation nicht nachzuweisen ist, muß vorläufig dahin gestellt bleiben.

Die in diesem, wie im vorhergehenden und folgenden Aufsatz mitgetheilten Beobachtungen sind in dem unter Leitung des Hrn. G. Magnus stehenden physikalischen Laboratorium der hiesigen Universität ausgeführt.

VII. *Ueber den krystallisirten Kainit von Stafs-furth; von Paul Groth.*

Hr. A. Frank in Stafsfurth beobachtete im vorigen Jahre (Berichte d. deutschen chemischen Gesellsch. 1868, S. 121) im preussischen Steinsalzwerk daselbst in einem in der südlichen Ausrichtungsstrecke der Kalisalzbaue angebauenen Abbauorte neben sehr schönen Krystallen von Sylvin und Chlornatrium in kleinen Drusen das Vorkommen deutlicher Krystalle von *Kainit*, welcher bis dahin nur in derben Massen bekannt war. » Dieselben bestanden aus:

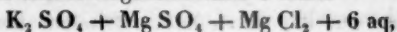
36,34 Proc. K_2SO_4

25,24 » $MgSO_4$

18,95 » $MgCl_2$

19,47 » H_2O

was mit der bisher angenommenen Formel



welche nach dem im Anhaltischen Steinsalzwerk derb vorkommenden Kainit aufgestellt ist, genügend stimmt. Hr. Frank weist a. a. O. nach, daß der Kainit hier nur als secundäre Bildung angesprochen werden könne, entstanden aus der Umsetzung von schwefels. Magnesium (aus Kieserit) mit Chlorkalium (aus Carnallit ausgeschieden), unter dem Einfluß eingedrungener Tagewässer.

Hr. Frank, dem ich hierdurch meinen besten Dank ausdrücke, übergab mir, bald nach dieser Mittheilung an die chemische Gesellschaft, die Krystalle des Kainit zur Untersuchung ihrer Form, deren Beschreibung in dem Folgenden gegeben werden soll:

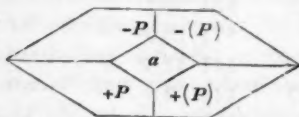
Die ringsum ausgebildeten, tafelförmigen, einige Millimeter, seltener über 5^{mm} langen und breiten, *Kainitkrystalle* sind mit einer, wohl MgCl_2 reichen, Mutterlange bedeckt und dadurch anscheinend gelblich gefärbt. Trocknet man sie indeß zwischen Fließpapier und reibt sie mit weichem Leder vorsichtig ab, so erscheinen sie völlig farblos und vom hellsten Glasglanz, so daß sie recht gute Messungen gestatten. Trotzdem bietet der genauen krystallographischen Untersuchung ein Umstand große Schwierigkeit dar, die Unregelmäßigkeit der Ausbildung der einzelnen Theile eines Krystalls, der aus einer Anzahl kleiner, welche oft mehrere Grade vom Parallelismus abweichen, zusammengesetzt ist. Bei den meisten Krystallen gehören zwei, wenn auch fast benachbarte Flächen zwei verschiedenen nicht parallelen Individuen an. Die Krystalle sind stets Combinationen (s. Fig. 10 bis 12 Taf. VII) der vollständigen monoklinoëdrischen Pyramide (+ *P* und - *P*) mit der nur wenig schiefen Basis, und immer nach der letztern tafelartig ausgedehnt. Während die Flächen der erstern meist eben, sind die von *oP* außerordentlich gebrochen und facettirt, wobei die Abweichungen der einzelnen Facetten, welche sämmtlich der Umrissform der ganzen Basis parallel begränzt sind, völlig regellose sind. Zuverlässige Winkel der Basis gegen die

benachbarten Flächen lassen sich nur erhalten, wenn man zur Messung nur den letzteren, unmittelbar benachbarten, Theil der Basis benutzt. An dieser Combination erscheint ferner, aber stets untergeordnet, das ortho- und das klinodiagonale Flächenpaar, eine abgeleitete Hemipyramide x , die Kante des Klinopinakoïds mit der positiven primären Hemipyramide abstumpfend, welche außerdem in der Zone mit $-P$ und dem sogleich zu erwähnenden Hemidoma liegt; ferner findet sich ein negatives Hemidoma r^2 und zuweilen das Prisma p als äußerst schmale Abstumpfung der Basis- kante der Pyramide. Darnach sind die vorkommenden Gestalten die folgenden:

$$\begin{aligned} p &= \infty P &= (a : b : \infty c) \\ o' &= +P &= (a' : b : c) \\ o &= -P &= (a : b : c) \\ c &= oP &= (\infty a : \infty b : c) \\ a &= \infty P \infty &= (a : \infty b : \infty c) \\ b &= \infty P \infty &= (\infty a : b : \infty c) \\ x &= +P \frac{1}{3} &= (a' : \frac{1}{3}b : c) \\ r^2 &= -2P \infty &= (a : \infty b : 2c). \end{aligned}$$

Fig. 10 Taf. VII zeigt die Gestalt der Grundform ($+P$, $--P$), Fig. 11 einen Krystall mit sämmtlichen am Kainit sich findenden Flächen, wie solche auch vorkommen, endlich Fig. 12 denselben in einer graden Projection auf die Basis.

Wegen der oben angegebenen Unregelmäßigkeit der Krystalle mußte eine Anzahl gemessen werden, bis sich ein solcher fand, der, obgleich in Uebrigen ebenfalls zusammengesetzt, an dem einen Ende vier Flächen der Grundpyramide nebst der Abstumpfungsfläche a in so regelmäßige Lage enthielt, daß die Messungen verschiedener gleichnamiger übereinstimmende Resultate ergaben. Diefs beweisen die folgenden Zahlen, wobei die beistehende, stark vergrößerte Figur zu vergleichen ist:



$$\begin{array}{rcl}
 -P : a & \text{ergab} & 116^{\circ} 7' \\
 -(P) : a & & \text{„ } 9\frac{1}{4} \\
 + P : -P & = & 74^{\circ} 12,3 \\
 + (P) : -(P) & & \text{„ } 13,7.
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{rcl}
 + P : a & = & 108^{\circ} 54' \\
 +(P) : a & & \text{„ } 55\frac{1}{4}
 \end{array}$$

Die Mittel dieser drei Zahlengruppen (welche selbst bereits Mittel sind), also $116^{\circ} 8'$, $108^{\circ} 54,5$ und $74^{\circ} 13,0$ sind der Rechnung zu Grunde gelegt. Daraus folgt das *Axenverhältniß* der Klinodiagonale: Orthodiagonale: Verticale

$$a : b : c = 1,21855 : 1 : 0,58631$$

$$\beta = 85^{\circ} 3,6.$$

Bezeichnet man durch X, Y, Z die Winkel der positiven Hemipyramide resp. mit dem orthodiagonalen, dem klinodiagonalen und dem basischen Hauptschnitt, durch X', Y', Z' die entsprechenden der negativen Hemipyramide, so ergibt die Rechnung für diese Winkel folgende Werthe:

$$X = *71^{\circ} 5,5 \qquad X' = *63^{\circ} 52,0$$

$$Y = 61 \ 24,7 \qquad Y' = 62 \ 59,6$$

$$Z = 38 \ 14,6 \qquad Z' = 35 \ 58,3$$

$$(Z + Z' = *74^{\circ} 13,0).$$

Für die abgeleitete Pyramide $+P\frac{1}{3}$ findet man ebenso:

$$X = 78^{\circ} 53,6$$

$$Y = 31 \ 27,3$$

$$Z = 62 \ 10,7.$$

Die berechneten und beobachteten Kantenwinkel sind folgende:

	berechnet:	beobachtet:
$p : p \text{ an } a =$	$78^{\circ} 57,2$	
„ „ „ b	$101 \ 2,8$	
$o' : o' \text{ (Kante } A')$	$122 \ 49,3$	$122^{\circ} 49,0$
$o : o \text{ („ } B)$	$125 \ 59,2$	$126 \ 12 \text{ ungef.}$
$o : o' \text{ („ } C)$	$134 \ 57,5$	$134 \ 59,7$
$o : o' \text{ („ } D)$		$*74 \ 13,0$
$o' : c$	$141 \ 45,4$	$141 \ 44,5$
$o : c$	$144 \ 1,7$	$144 \ 3,6$
$o' : a$		$*108 \ 54,5$
$o : a$		$*116 \ 8,0$

1) Vergleiche Fig. 10, Taf. VII.

	berechnet:	beobachtet:
$o' : b$	118 35,3	118 35
$o : b$	117 0,4	
$b : c$	90 0	
$a : c$	94 54,4	94 59
$x : o'$	150 2,6	149 59 ungef.
$x : b$	148 32,7	148 36 "
$x : a$	101 6,4	
$r^2 : c$	138 27,8	138 16 "
$r^2 : a$	136 26,6.	

In der soeben mitgetheilten Tabelle sind neben die berechneten Winkel diejenigen von den beobachteten gesetzt, welche an und für sich betrachtet die größte Wahrscheinlichkeit der Richtigkeit darbieten, ohne Rücksicht auf die Uebereinstimmung mit den durch die Rechnung sich ergebenden Werthen. In Folgendem sollen für alle mehrmals, d. h. an verschiedenen gleichnamigen Flächengruppen desselben Krystalls oder an verschiedenen Individuen beobachteten Winkel die *niedrigsten* und die *höchsten* Werthe angegeben werden:

$o' : o'$ wurde an verschied. Kryst.	
gefunden	122° 44' bis 49'
$o : o'$ (Kante <i>D</i>) do.	73 55,5 bis 74° 15'
$o' : c$ wurde gefunden	141 38,5 bis 51
$o : c$ " "	144 3 bis 13
$o' : a$ wurde an ein. and. Krystall	
beob.	109 6,5
$o : a$ do.	115 50
$a : c$ wurde gefunden	94 27 bis 59.

Die Flächen x und r^2 waren, wie angeführt, stets klein und wenig glänzend, daher die Messungen nur als angenäherte zu betrachten. Der Winkel $r^2 : a$ wurde an zwei Krystallen zu resp. 136° 0' und 136° 39' ungefähr beobachtet.

Man sieht hieraus, wie bedeutende Schwankungen die Winkel durch die bereits oben besprochene Zusammengesetztheit der Krystalle unterliegen, obgleich für die Messung

die möglichst einfachen und homogensten Individuen ausgewählt worden waren, was nur dadurch ermöglicht wurde, daß Hr. Frank die Güte gehabt hatte, mir seinen ganzen Vorrath an Krystallen für die Zeit dieser Untersuchung zu überlassen.

Die *Spaltbarkeit* des Kainit geht sehr deutlich nach $\infty P \infty$, deutlich nach ∞P , eine weniger gute endlich nach $\infty P \infty$.

Optische Untersuchung. Die optische *Axenebene* ist die Symmetrieebene $\infty P \infty$. Bei Anwendung eines künstlichen Zwillings nach *oP* (Sénarmont's Methode) ergab sich, daß die erste Mittellinie mit der Normalen zu *oP* einen Winkel von 13° , also mit der verticalen Axe einen von 8° (nach hinten) einschließt. Eine Platte, nahe normal zur ersten Mittellinie gab den Axenwinkel in Luft $= 141^\circ$ ungefähr für Gelb (die beiden Ringsysteme waren nicht mehr deutlich zu sehen), in Oel $86^\circ 40'$. Die *geneigte Dispersion* in Oel sehr deutlich: die Hyperbel des einen Systems aufsen schwach blau, innen kaum bemerkbare gelbliche Färbung; das andere Ringsystem mit lebhafteren Farben und die Hyperbel sehr stark, aufsen blau, innen roth, gesäumt. *Doppelbrechung* nicht stark, *negativ*.

VIII. Ueber den Zusammenhang der Circularpolarisation mit der hemiëdrischen Hemisymmetrie; von Victor von Lang.

Die Monatsberichte der Berliner Akademie der Wissenschaften für Februar 1869 enthalten eine sehr interessante Mittheilung des Dr. P. Groth, in welcher derselbe für das circular polarisirende überjodsäure Natrium eine dem Quarze analoge Krystallisation nachweist, und ferner Betrachtungen über den Zusammenhang der Circularpolarisation mit der

Krystallform anstellt¹⁾. Mit Beziehung auf diese letzteren Betrachtungen möchte ich mir erlauben auf die Ansichten hinzuweisen, die ich vor einiger Zeit über denselben Gegenstand in meinem Lehrbuche der Krystallographie (Wien 1866) niedergelegt habe, und die, wie ich glaube, doch einen kleinen Schritt vorwärts in diesem dunkeln Gebiete enthalten.

Ich vermuthe nämlich, daß die Circularpolarisation nicht durch die Enantiomorphie der Krystallform bedingt ist, sondern durch deren hemiëdrische Hemisymmetrie.

Ich will vorerst den von mir angeführten Unterschied zwischen Hemiëdrie und Hemisymmetrie erklären. *Hemisymmetrie* ist nämlich der Fall, wo von den Richtungen in Krystalle, welche zu Folge der Symmetrie seines Systems gleichwerthig seyn sollten, nur je die Hälfte untereinander gleichwerthig ist. *Hemiëdrie* dagegen findet statt, dort wo zu jeder der gleichwerthigen Richtungen nur eine senkrechte Fläche vorkommt, während der gewöhnliche Fall der *Holoëdrie* der ist, daß zu jeder gleichwerthigen Richtung zwei senkrechte Flächen an den entgegengesetzten Seiten des Krystalls auftreten. Verglichen mit einer holoëdrischen holosymmetrischen Krystallgestalt (*A*) hat sowohl die zugehörige hemiëdrische holosymmetrische (*B*), als auch die analoge holoëdrische hemisymmetrische Gestalt (*C*) nur die halbe Anzahl Flächen; aber in Beziehung auf die physikalische Eigenschaften unterscheiden sich die beiden Hälften wesentlich von einander. Während nämlich die Gestalt (*B*) ebenso viel gleichwerthige Richtungen hat wie *A*, hat die Form *C* nur halb so viel, und es ist ohneweiters klar, daß wohl die Formen *A* und *B*, aber nicht *A* und *C* oder *B* und *C* gleichzeitig an einem Krystall vorkommen können, da der Krystall nicht gleichzeitig zweierlei Symmetrieverhältnissen gehorchen kann. So können im tesserale System das Dyakisdodekaëder und das Hexakistetraëder, beides die Hälften des Hexakisoktaëder nicht zusammen an einem Krystall vorkommen, weil das erstere eine specifisch hemisymmetrische Gestalt mit nur 12 gleichwerthigen Richtungen

1) Siehe den Aufsatz VI dieses Hefts.

ist, während das letztere, holotesseral, 24 solcher Richtungen besitzt.

Eine hemisymmetrische Gestalt kann natürlich auch hemiëdrisch seyn, dann hat sie im Allgemeinen nur ein Viertel der Flächen der zugehörigen holoëdrischen, holosymmetrischen Form, ist also ein Tetartoëder. Durch Specialisirung der zuletzt angeführten Formen findet man, dafs das Octaëder sowohl als holotesserale, als auch als hemitesserale Form möglich ist, und es kann daher auch das Tetraëder, sowohl an einem holosymmetrischen, als auch an einem hemisymmetrischen Krystall des tesseralen Systems auftreten. Es ist daher auch gar nicht auffällig, dafs das Tetraëder mit dem Pentagondodekaëder, welches eine hemisymmetrische Form ist, combinirt vorkommt.

Wir sagten, dafs von den Richtungen, welche im Falle der Holosymmetrie gleichwerthig sind, im Falle der Hemisymmetrie nur mehr je die Hälfte es sind. Es kann aber nicht eine beliebige Hälfte dieser Richtungen gleichwerthig seyn, sondern diese Hälfte mufs im Einklang mit der Symmetrie des ganzen Systems gewählt werden. Auf diese Weise findet man, dafs im tesseralen und tetragonalen Systeme je eine, im hexagonalen Systeme aber zwei hemisymmetrische Abtheilungen existiren; in den übrigen Systemen ist keine Hemisymmetrie mehr möglich.

Ein wichtiger Unterschied zwischen Hemiëdrie und Hemisymmetrie besteht auch darin, dafs wohl durch erstere, niemals aber durch letztere enantiomorphe Hälften entstehen, d. h. solche, die sich zu einander verhalten, wie ein Gegenstand zu seinem Spiegelbilde. Diese Eigenschaft der Hemiëdrie macht sich in allen holo- und hemisymmetrischen Systemen geltend, mit alleiniger Ausnahme des holotesseralen Systems.

Aus dem Letztern folgt, dafs es viele Krystalle giebt, die enantiomorph sind; es ist aber auch bekannt, dafs nur wenige circular polarisiren. So sind im rhombischen, monoklinischen und triklinischen System überhaupt noch keine Erscheinungen der Circular-Polarisation beobachtet worden.

Was aber die circularpolarisirenden Krystalle der anderen Systeme betrifft, so sind alle, für welche bisher Enantiomorphie nachgewiesen ist, und die daher hemiëdrisch sind, auch hemisymmetrisch. Freilich sind dies bis jetzt nur sehr wenig Fälle; es sind aber alle Fälle, die überhaupt von optisch untersuchten hemiëdrischen, hemisymmetrischen Krystallen bekannt sind. Dies scheint mir wenigstens den Schluß zu rechtfertigen, daß die Circularpolarisation nicht durch die Enantiomorphie, eher noch durch die hemiëdrische Hemisymmetrie bedingt ist. Der letzteren Annahme stehen nur einige Fälle circularpolarisirender Krystalle entgegen, von denen man bis jetzt noch nicht mit Bestimmtheit sagen kann, ob sie hemiëdrisch, hemisymmetrisch krystallisiren oder nicht.

Es sind dies zweierlei Krystalle. *Erstens* solche, von welchen man genau weiß, daß sie hemisymmetrisch sind, an denen man aber bisher keine hemiëdrischen Flächen beobachten konnte. Hierher gehören der Zinnober und das Benzil ($C_{14}H_{10}O_2$), welche beide rhomboëdrisch krystallisiren. Leider besitzen wir bis jetzt kein Mittel den hemiëdrischen Charakter eines Krystalls durch andere Kennzeichen festzustellen. Höchstens kann man an künstlich krystallisirten Körpern künstlich solche hemiëdrischen Flächen anschleifen und nachsehen, ob die Krystalle in dieser Weise fortwachsen oder nicht.

Zweitens aber giebt es auch noch circular polarisirende Krystalle, von denen man, abgesehen von der Hemiëdrie, nicht einmal weiß, ob sie hemisymmetrisch sind oder nicht. Mit Uebergang einiger tesseralen Substanzen, gehört hierher freilich nur das tetragonale schwefelsaure Strychnin mit 13 Aequivalenten Krystallwasser. Der holo- oder hemisymmetrische Charakter läßt sich aber allerdings, wenigstens theoretisch, immer durch andere Untersuchungen, z. B. durch Härteuntersuchungen feststellen. Für künstlich krystallisirende Substanzen bliebe auch noch das zuvor angegebene Mittel übrig. Und in der That ist es auf diese Weise Märbach gelungen den hemisymmetrischen Charakter des tesseralen bromsauren Natrons zu constatiren, indem er

künstlich die Flächen einer hemisymmetrischen Form an diesen Krystallen hervorbrachte.

Wien 28. Mai 1869.

IX. *Schwache elektrische Funken in Luft;* *von P. Riefs.*

Dafs die elektrische Entladung mit Funken, die durch eine tropfbare Flüssigkeit schlagen, in sehr verschiedener Weise vor sich gehen kann, ist mittelbar vielfach aufgezeigt worden. Der an einer Stelle durch eine Flüssigkeitsschicht unterbrochene metallische Schließdraht einer leydenerschen Batterie erfährt durch die Entladung eine *starke* oder *schwache* Erwärmung unter Umständen, die es klar machen, dafs diese Verschiedenheit der Wärme von der Art der Funkenentladung in der Flüssigkeit abhängt, die deshalb beziehlich als *starke* und *schwache Funkenentladung* bezeichnet wird¹⁾. Auch unmittelbar macht sich die Verschiedenheit der Funken den Sinnen bemerklich. Die schwache Funkenentladung zeigt eine geringere Intensität des Lichtes und Schalles und, worauf ich hier ein besonderes Gewicht lege, wenn der Raum, den sie durchbricht, nicht zu schmal ist (von 2 Linien an), so erscheint die Mitte der Funkenbahn dunkel²⁾. Die *schwachen Funken* sollen hier dadurch charakterisirt seyn, dafs ein Theil ihrer Bahn völlig lichtlos ist.

Auch in Luft können, wie zu vermuthen war, die schwachen Funken auftreten und sind wol schon zufällig beobachtet worden. Wer eine gröfsere Zahl von Funken aus dem Conductor einer Elektrisirmaschine zog, oder eine leydenersche Flasche oft nach einander entlud, dem wird wol ein Funke vorgekommen seyn, der kein eigentlicher Funke

1) Akad. Monatsberichte 1857 und 1858. Riefs, Abhandl. z. Elektricitätslehre S. 151. 174.

2) Abhandlungen S. 189.

war, von diesem nur die Form hatte, viel lichtschwächer war und, wenn er die Hand traf, eine schwächere Empfindung hervorbrachte, als der hellleuchtende schmetternde Funke. Aber willkürlich und beliebig oft nach einander den schwachen Funken hervorzubringen, hat man bisher nicht vermocht, was mir vor einiger Zeit in folgender Weise gelungen ist.

Eine Holtz'sche Elektrophormaschine mit Einer drehbaren Scheibe (Diam. 15 par. Zoll, Entfernung der festen Elektroden von einander $11\frac{1}{3}$ Zoll) war, wie es jetzt gebräuchlich ist, mit zwei kleinen leydenerschen Flaschen versehen, von welchen die innern Belegungen mit den Elektroden, die äußeren unter einander verbunden waren. Das Glas der Flaschen ist nahezu 2 par. Linien dick, die innere Belegung der einen Flasche misst 6,6, die der andern 6,8 Quadratzoll. Die Enden der Elektroden bildeten zwei gut polirte Messingkugeln von 8,8 Lin. Durchmesser, gelegentlich auch kleinere oder größere Kugeln. Die negative verschiebbare Elektrode wurde in größter Länge gebraucht (5" 10"), weil der Versuch verlangt, daß die positive Elektrode kürzer sey als die negative. Nachdem die Maschine in volle Wirksamkeit gesetzt war, wurde die Drehung der Scheibe verlangsamt und die positive Elektrodenkugel successive behutsam von der negativen abgerückt. Bei kleiner Entfernung der Kugeln floß ein Strom gerader starker Funken, darauf gingen diese gezackt und sparsamer über und bei bestimmter Entfernung (1 Zoll 5 bis 10 Linien zu verschiedenen Zeiten mit den beschriebenen Kugeln) trat die eigenthümliche Erscheinung der *schwachen Funken* auf, die nur hin und wieder mit einem starken Funken abwechselte. Durch behutsame Drehung der Scheibe liefs sich eine lange Reihe schwacher Funken erhalten. So habe ich Einmal hundert Funken und darunter nur Einen starken Funken gezählt. Führt man mit der Entfernung der Elektroden von einander fort, so erhält man wieder gezackte starke Funken und zuletzt die allmähliche Ausströmung der El. durch den negativen Büschel und das positive Glimmlicht. Die

schwachen Funken werden hier durch zwei direct mit entgegengesetzter Elektricität geladene Flaschen hervorgebracht. Dafs sie auch bei einer direct nur mit Einer Elektricitätsart geladenen Flasche vorkommen, ist bereits oben gesagt; sie damit willkürlich zu erzeugen, ist mir indess bisher nicht geglückt.

Der schwache Funke ist von den bekannten Lichtformen der Elektricität in freier Luft durchaus verschieden. Er erscheint als äufserst schmaler, momentan aufleuchtender Lichtstreifen mit dem Hauptmerkmale, dafs seine Mitte völlig dunkel ist. Die dunkle Stelle erstreckt sich weiter gegen die negative als gegen die positive Elektrode hin, so dafs zwei Lichtstreifen erscheinen, ein kürzerer an der negativen, ein längerer an der positiven Elektrodenkugel angeheftet. Im Finstern zeigt die positive Kugel dabei Glimmlicht. Der Längenunterschied der beiden leuchtenden Theile des Funkens ist veränderlich, aber stets so grofs, dafs durch ihn die Elektroden mit völliger Sicherheit zu unterscheiden sind. Der negative Theil endigt mit scharfer Spitze, der positive mit mehren oft seitlich gebogenen Spitzen. Die beiden Theile liegen selten in gerader Linie, oft treffen ihre Verlängerungen nicht zusammen, woraus folgt, dafs der schwache Funke in gezackter Bahn laufen kann, wie der starke. Die dunkle Strecke zwischen den Enden der beiden Theile ist veränderlich und mafs bei den oben angegebenen Versuchen 4 bis 6 Linien. Das Licht des Funkens ist röthlich und wenn auch von viel geringerer Intensität, als das des starken Funkens, hell genug, um bei vollem Tageslichte deutlich gesehen zu werden. Wie durch Form und Licht ist der schwache Funke ausgezeichnet durch den Schall, den er hervorbringt. Er tritt mit einem eigenthümlich paffenden Laute auf, der ebenso verschieden ist von dem klatschenden Schalle des starken Funkens wie von dem zirpenden des Büschels. Auch aus gröfserer Entfernung erkennt das Ohr den schwachen Funken mit Sicherheit.

Wie hieraus ersichtlich ist, lehrt der schwache Funke eine neue Entladungsweise der Elektricität in freier Luft

kennen, und zwar die, welche bei der kleinsten elektrischen Dichtigkeit eintritt. Mit steigender Dichtigkeit treten bei derselben Entfernung der Elektroden die vier Haupt-Entladungsformen auf als schwacher Funke, starker Funke, Büschel, Glimmlicht. Die beiden Funkenarten gehören der, beide Elektroden zugleich ergreifenden, explosiven Entladung an, Büschel und Glimmlicht der allmählichen, wesentlich nur Eine Elektrode fordernden Entladung. Es ist daher nur eine scheinbare Aehnlichkeit, wenn sich Büschel erzeugen lassen, die dem schwachen Funken entfernt gleichen. Faraday (*exp. resear.* 1470) sah an dem kugeligen Ende des negativ el. Conductors einer Elektrisirmaschine den negativen Büschel, und als diesem das abgerundete Ende eines dünnen Drahtes in bestimmter Entfernung gegenübergestellt war, an diesem Ende den positiven Büschel. Es schien also in diesem Versuche die Elektricität des Conductors abgeleitet zu werden durch eine dunkle an beiden Enden mit Büscheln besetzte Luftstrecke. Aber jeder Büschel ist leicht ohne den andern zu erhalten, während der schwache Funke niemals nur an Einer Elektrode leuchtend auftritt. Die völlige Verschiedenheit des Lichtes und Schalles zwischen diesen Büscheln und dem schwachen Funken ist hierbei noch nicht einmal in Anschlag gebracht.

Merkwürdig ist der sehr geringe Spielraum, den die Entfernung der Elektroden bei dem sichern Auftreten der schwachen Funken hat. Starke Funken, Büschel, Glimmlicht lassen sich zu derselben Zeit bei sehr verschiedener Entfernung der Elektroden hervorbringen, schwache Funken nur bei wenig verschiedener. Zu einer Zeit, als ich an meiner Maschine starke Funken von allen Längen bis zu 5 Zoll erhielt, trat eine Reihe von schwachen Funken nur auf, als die Elektroden 21 oder 22 Linien von einander standen. Darüber und darunter kamen wol einzelne schwache Funken vor, aber mit einer grossen Zahl starker Funken gemischt. Es folgt hieraus, daß die schwachen Funken nicht nur eine bestimmte el. Dichtigkeit verlangen, sondern auch eine bestimmte Anordnung dieser Dichtigkeit

auf den einander gegenüber liegenden Kugelhuppen der Elektroden. Zugleich muß die größte Dichtigkeit auf der *negativen* Kugel im bestimmten Verhältnisse größer seyn, als die größte auf der positiven Kugel, wie die Bedingung zeigt, daß bei gleichen Kugeln die positive Elektrode *kürzer* sey, als die negative. Als hingegen zur Endigung der positiven Elektrode eine Kugel von 10,35 zur Endigung der negativen eine Kugel von 6,2 Lin. Durchmesser genommen war, erschienen die schwachen Funken, wenn die positive Elektrode *länger* war, als die negative. Hier war nämlich die größte Dichtigkeit auf der negativen Kugel auch bei gleicher Elektrodenlänge größer, als die größte der positiven Kugel, und das geforderte Verhältniß beider Dichtigkeiten wurde durch Verkürzung der negativen Elektrode erreicht.

Bei der Erscheinung der elektrischen Pausen werden Büschel und Glimmlicht an den Elektroden unfehlbar in Funken verwandelt durch Näherung eines Halbleiters an den Schlagraum ¹⁾. Ich versuchte dies Mittel um die schwachen Funken in starke zu verwandeln. Es gelang oft, bei Anwendung von Kugeln gleicher oder ungleicher Größe, statt der schwachen Funken nur starke zu erhalten, durch Näherung eines Brettes an den Schlagraum, zuweilen wurde dadurch nur die Zahl der mit den schwachen Funken übergehenden starken bedeutend vermehrt. Das Mittel erwies sich also wirksam aber nicht unfehlbar wie bei den Pausen, was darin seinen Grund hat, daß bei den Pausen nur Eine Elektrode, bei den schwachen Funken jede der beiden Elektroden direct mit Elektrizität versehen wird.

Die Form des schwachen Funkens wird dadurch beachtungswerth, daß sie auf die des starken Funkens, der häufigsten, aber noch wenig aufgeklärten elektrischen Erscheinung zu schließen erlaubt. In dem hellen Funken befindet sich eine lichtschwache Stelle, auf die Knoch vor langer Zeit zuerst aufmerksam gemacht hat ²⁾. Bei kurzen geraden

1) Abhandlungen S. 204.

2) Gilbert Annal. Bd. 24, S. 108 (1806).

Funken zwischen gleichen Kugeln habe ich diese »violette ins Kupferfarbige übergehende« Stelle stets der negativen Elektrode zunächst gesehen, so daß der Funke aus einem blendend hellen Lichtfaden, der an der negativen Elektrode anlag, und aus einem gleich hellen längern Faden an der positiven Elektrode zusammengesetzt schien, also dem schwachen Funken glich, mit dem Unterschiede, daß die dunkle Strecke durch einen violetten Lichtfaden ersetzt war. Bei starken Funken von $\frac{3}{8}$ Zoll Länge war die Aehnlichkeit unverkennbar, weil der negative Lichtfaden sehr kurz und die lichtschwache Stelle häufig 1 Linie lang war. Hieraus kann geschlossen werden, daß jeder elektrische Funke aus zwei gegen einander gekehrten Lichtkegeln besteht, einem kurzen an der negativen, einem längern an der positiven Elektrode, daß im schwachen Funken die Spitzen dieser Kegel von einander entfernt sind, im starken über einander greifen. Das Vorhandenseyn zweier wesentlich verschiedenen Elektricitäten und ihr Fortschreiten nach entgegengesetzter Richtung bei der Entladung, also die den elektrischen Erscheinungen bisher allein genügende Vorstellung der Entladung scheint mir durch die schwachen Funken eine Stütze mehr erhalten zu haben.

Mai 1869.

X. Ueber die Schwingungen der Luftplatten; von August Kundt.

(Aus d. Schrift, d. naturf. Gesellschaft in Zürich vom Hrn. Verfasser mitgetheilt.)

Die Schwingungsgesetze sind für den Fall, daß die schwingende Substanz vornehmlich nach einer Richtung ausgedehnt ist, seit längerer Zeit untersucht und mit einiger Vollkommenheit bekannt, mag die schwingende Substanz eigene Elasticität besitzen (feste Stäbe), mag ihr dieselbe durch Span-

nung ertheilt seyn (Saiten), oder mag sie tropfbar oder elastisch flüssig seyn (cylindrische Flüssigkeits- und Luftsäulen). Ist der schwingende Körper vornehmlich nach zwei Dimensionen ausgedehnt, bildet derselbe also eine Fläche, so sind die Schwingungsformen und Gesetze nur untersucht, wenn diese Fläche eine feste Platte oder eine gespannte Membran ist. In beiden Fällen können wir von der grossen Mannigfaltigkeit der möglichen Schwingungsformen nach Chladni's Entdeckung durch aufgestreuten Sand eine Anschauung gewinnen. Es ist von vornherein klar, dafs ebenso wie feste Platten und Membranen auch Platten oder Scheiben von tropfbaren oder elastisch flüssigen Substanzen eine Reihe von Schwingungsformen müssen annehmen können. So scheinbar nahe aber der Schritt von den Chladni'schen Klangscheiben zu den Luft- oder Flüssigkeitsklangscheiben liegen mag, ist derselbe bisher nicht gethan, weil man einerseits kein Mittel besafs, die verschiedenen Schwingungsformen bei Luft und Flüssigkeiten hervorzurufen, andererseits keins, dieselben dem Auge sichtbar zu machen.

Im Folgenden wird gezeigt, wie bei Platten von elastisch-flüssiger Substanz, also bei »Luftplatten« oder »Luftklangscheiben«, die verschiedenen Schwingungsformen mit Leichtigkeit hervorgerufen und dem Auge durch Pulver sichtbar gemacht werden können. Bei tropfbaren Flüssigkeiten sind meine Versuche bisher stets mislungen.

Die »Luftplatten« bieten dem Experiment wie der Theorie das gleiche weite Feld, wie die Chladni'schen Klangscheiben und die Membranen. Es ist mir deshalb bisher nicht möglich gewesen, auch nur einigermaafsen den Gegenstand zu umfassen oder zu erschöpfen. — Ich beschränke mich daher darauf, aufser der Methode, wie die Schwingungsformen der Luftplatten hervorgerufen werden, eine allgemeine Charakteristik derselben und der zugehörigen Luftklangfiguren zu geben, und schliesslich mit kurzen Worten auf die Theorie der Schwingungen, die in mancher Hinsicht keine zu grossen Schwierigkeiten zu bieten scheint, hinzuweisen.

1. Die Begrenzungen der Luftplatten.

Eine *Luftplatte* soll im Allgemeinen ein Luftvolumen genannt werden, welches zwischen zwei gleich grossen, festen, einander parallelen Scheiben sich befindet, deren Abstand von einander gegen ihre Ausdehnung klein ist. Der Abstand der festen begrenzenden Platten von einander, d. i. die *Dicke der Luftplatte*, betrug bei den folgenden Versuchen zwischen 3 und 20^{mm}. Ebenso wie eine in einem Rohr eingeschlossene Luftsäule entweder mit offenen oder mit gedeckten Enden schwingen kann, kann eine Luftplatte entweder mit *offenem Rande* oder mit *geschlossenem Rande* schwingen. Im ersten Fall ist die Luft der Luftplatte mit der äusseren Luft in Verbindung, im zweiten ist sie von derselben ganz abgeschlossen.

Eine *Luftplatte mit offenem Rande* erhält man am einfachsten, indem man auf die äussersten Ecken einer horizontal gelegten festen Scheibe, am besten einer dicken Spiegelglasscheibe, drei oder vier Stückchen Kork von der Höhe, die man der Dicke der Luftplatte geben will, befestigt und auf diese Korkstückchen die zweite gleich grosse feste Scheibe legt. — Für genauere Versuche ist es nöthig, die untere Glasscheibe auf ein Stativ mit einem kleineren Tischchen zu bringen, damit der Rand der Luftplatte nach oben und unten gleich offen ist. Legt man die untere Glasscheibe direkt auf einen grösseren Tisch, so bildet dieser die Fortsetzung der Glasscheibe und der Rand der Luftplatte ist nach unten nicht völlig frei und offen. — Wenn es sich nicht um genaue Untersuchung der Schwingungsformen handelt, ist die Modification, die der offene Rand durch die Tischplatte erleidet, natürlich ohne Bedeutung.

Für eine *Luftplatte mit geschlossenem Rande* bedarf es eines festen Rahmes von der betreffenden Form, der zwischen die beiden Glasscheiben gelegt wird. Die Ränder des Rahmens müssen da, wo sie die Glasplatten berühren, zum luftdichten Verschluss mit Leder oder Tuch überzogen seyn. Solcher Rahmen kann man leicht eine Anzahl aus Holz oder dicker Pappe von verschiedenen Formen und

Dicken anfertigen lassen, die dann beliebig zwischen zwei grössere Glasplatten gelegt werden. Um einen völlig sicheren Verschluss der Luftplatte an den Rändern zu erhalten, ist es für genauere Versuche gut, die beiden Glasscheiben auf irgend eine Weise auf den Rand aufzupressen; wie dies in einfacher Weise geschehen kann, ist weiter unten beschrieben.

2. Die Erregung der Schwingungen der Luftplatten.

Es ist mir bisher nicht gelungen, eine Luftplatte auf irgend eine Art anzublasen, wie wir die cylindrischen Luftsäulen anblasen, ich zweifle indess nicht, dass es später gelingen wird, ein geeignetes Luftplattenmundstück zu construiren. — Zur Zeit muss man sich begnügen, die verschiedenen Schwingungen einer Luftplatte durch Mitschwingen auf andere Töne zu erregen. Auch die Schwingungen der Membranen rufen wir ja durch Mitschwingen auf Stimmgabel- oder Orgelpfeifentöne hervor.

Als erregende Töne für Luftplatten bieten sich am geeignetsten die Longitudinaltöne geriebener Stäbe oder Röhren. Ich habe früher ¹⁾ gezeigt, wie durch den Longitudinalton einer geriebenen Glasröhre eine cylindrische Luftsäule in energische Schwingungen versetzt werden kann. Die gleiche Methode ist für die Luftplatten anwendbar. Die obere Glasscheibe, welche die Luftplatte begränzt, muss zu dem Ende mit einem etwa 10 bis 20^{mm} weiten runden Loch versehen seyn. Gerade über dieses Loch wird das Ende einer ebenso wie früher mit einem Kork versehenen vertikal gehaltenen Glasröhre gebracht. Wird die letztere in der Mitte gehalten, auf ihren tiefsten Ton angerieben, und entspricht dieser Ton einem der Töne der Luftplatte, so geräth diese in lebhafte Mitschwingung. Man erkennt dies daraus, dass leichtes Pulver, welches in die Luftplatte gestreut ist, stark bewegt wird. Um die longitudinal tönende Röhre bequem über dem Loch zu halten, kann man

1) Pogg. Ann. Bd. CXXVII, S. 497 bis 523.

dieselbe entweder in ein Stativ klemmen, oder man verfährt, und das ist das einfachste, folgendermaassen.

Auf die obere Glasplatte ist, wie Fig. 7 Taf. VIII (eine quadratische offene Luftplatte) zeigt, eine die Oeffnung, die sich in der Mitte der Scheibe befindet, umschliessende Messingfassung*gekittet von etwa 20 bis 30^{mm} Höhe und 20 bis 40^{mm} Weite. In den emporstehenden runden Messingcylinder kann mit einem Kork ein Glasrohr, welches etwa die Weite des Loches hat, vertical eingesetzt werden. In diefs Glasrohr wird die longitudinal tönende Röhre mit einem in ihrer Mitte befindlichen Kork eingesetzt, wie bei den frühern Apparaten für tönende Luftsäulen.¹⁾ In Fig. 8 Taf. VIII ist die Anordnung noch im Querschnitt für eine Luftplatte mit geschlossenem Rand gezeichnet. Die Glasplatte *a* ist in einem viereckigen Kasten ohne Boden eingelegt, auf dieselbe ist der die Luftplatte umschliessende Rahmen *cc* gelegt und auf diesen die zweite Glasscheibe *b*. Diese wird durch einen viereckigen Rahmen *dd* mittelst vier Schrauben *ee*, die in den äusseren Kasten gehen, fest auf die obere Glasscheibe gepresst, so dafs die Luftplatte an den Rändern fest zusammengehalten wird. Die Befestigung des tönenden Rohres auf der obern Glastafel ist aus der Figur ohne Weiteres ersichtlich.

Statt des Rahmens *cc* kann auch jeder beliebige kleinere Rahmen zwischen die Glasscheiben gebracht werden, so dafs bei hinreichend kleinen Rahmen der Erregungspunkt *f* nicht immer in die Mitte, sondern an jede Stelle der Luftplatte gebracht werden kann. Ich bemerke nur noch, dafs sowohl eine offene wie geschlossene Luftplatte nicht nur durch ein Loch in der obern Glasscheibe, sondern auch von irgend einer Stelle des offenen oder geschlossenen Randes, also von der Seite her erregt werden kann.

Damit eine Luftplatte nun zu einem ihrer Eigentöne erregt werde, ist es nöthig, dafs der Ton der geriebenen Glasröhre möglichst genau mit dem betreffenden Ton derselben stimme. Es wäre daher nöthig, die longitudinal tönende

1) Pogg. Ann. Bd. CXXVII, Taf. V, Fig. 6.

Röhre beliebig zu verstimmen. Wenn es nun auch möglich ist, wenigstens in gewissen Gränzen mittelst verschiebbarer metallener Ansatzstücke den Ton zu ändern, so habe ich es doch am Bequemsten gefunden, eine Glasröhre so lange durch Abbrechen ganz kleiner Stückchen zu verkürzen, bis der Ton derselben mit einem der Töne der Luftplatte übereinstimmt. Man verschafft sich auf diese Weise leicht eine Zahl von Röhren für die verschiedenen Töne derselben Luftplatte. Ob der erregende und der zu erregende Ton der Luftplatte genügend mit einander stimmen, wird dadurch erkannt, ob Pulver, welches in die letztere gestreut ist, eine deutliche regelmässige Klangfigur bildet. Als Pulver, welches recht gleichmässig auf die untere Glasscheibe zu sieben ist, wendet man entweder Lycopodium, feine Kieselsäure oder Korkfeilicht an. Lycopodium giebt die Figuren oft nicht deutlich, Kieselsäure giebt nur gute Figuren, wenn sie sehr trocken ist, mit feinem Korkfeilicht entstehen die Figuren ganz sicher. — Jede Klangfigur muß schon nach kurzem Reiben der longitudinal tönenden Röhre auftreten, muß scharf und regelmässig seyn, und darf ihre Form bei weiterem Tönen nicht merklich ändern. Ist sie entschieden unsymmetrisch und ändert sie bei längerem Tönen ihre Form, so darf man annehmen, daß der Ton der geriebenen Röhre nicht genügend mit einem Ton der Platte stimmt. Diese letztere giebt dann nicht einen Eigenton, d. h. Ton stärkster Resonanz, sondern dieselbe wird nur durch einen starken Zwang zu einer ihr fremden Bewegung gebracht. Wenn man aber auch einmal den Longitudinalton einer Röhre in Uebereinstimmung mit einem Eigenton der Luftplatte gebracht hat, so tritt dieser und damit die zugehörige Klangfigur nur auf, wenn der stoßende Kork am Ende der Röhre sich in der geeigneten Lage zu dem Loch in der obern Glasscheibe befindet. Je nach dem Ton und der erregenden Röhre muß das mit dem Kork verschlossene Ende der Röhre bald in dem Loch, bald dicht, bald in größerer Entfernung über demselben sich befinden. Man ermittelt die richtige Stellung leicht, indem man das tönende

Rohr in dem Kork, durch den dasselbe in dem weiteren Rohr befestigt ist, etwas auf- und niederschiebt.

Endlich will ich noch die Bemerkung hinzufügen, daß, um die entstehenden Klangfiguren sofort deutlich zu erkennen, es vortheilhaft ist, den Grund, auf dem sie gesehen werden, schwarz zu wählen. Ich überziehe daher die untere Glasscheibe der Luftplatte auf ihrer unteren Seite mit schwarzem Firniß, oder lege unter dieselbe eine mit schwarzem Papier überzogene Pappe.

3. Allgemeine Charakteristik der Schwingungsformen und Klangfiguren der Luftplatten.

Es sind von mir bisher nur einigermaassen die Schwingungen der kreisrunden, elliptischen und quadratischen Luftplatten untersucht. Um eine Vorstellung von den übrigens in großer Zahl erhaltenen Klangfiguren zu geben, sind in den Figuren 9 bis 13 eine Figur einer elliptischen und vier Klangfiguren einer quadratischen Scheibe gezeichnet. An den Stellen, die in den Figuren weiß geblieben, blieb beim Tönen der Staub ruhen, an den andern Stellen bildete er die in den Figuren gezeichneten Rippungen. Alle vier Schwingungen sind in der Mitte erregt und Fig. 9 bis 12 Taf. VIII gehören Luftplatten mit geschlossenem Rande zu, Fig. 13 einer Luftplatte mit offenem Rande. Bevor wir auf eine nähere Betrachtung der Figuren eingehen, ist es aber nöthig, ein allgemeines Resultat der Untersuchung anzuführen. So weit die Versuche reichen, hat sich ergeben, was übrigens zu erwarten war, daß die Töne einer Luftplatte unabhängig sind von der Dicke derselben. Eine Luftplatte von gleicher Größe sprach bei einer Dicke zwischen 3 und 20^{mm} auf die gleichen longitudinal tönenden Röhren an und gab für die verschiedenen Dicken die gleichen Klangfiguren.

Was nun die Rippungen anlangt, die in den letzteren gezeichnet sind, so habe ich schon früher angeführt und gezeigt, daß dieselben in einer tönenden Luftmasse immer da auftreten, wo eine hin- und hergehende Bewegung der Luft vorhanden ist, also wo, wie wir sagen, ein Bauch sich be-

findet, und daß die Richtung dieser Rippen immer senkrecht ist zu der Bewegung der Luft. An den Knotenstellen einer schwingenden Luftsäule, an denen keine Bewegung, wohl aber Dichtigkeitsänderungen stattfinden, fehlen dagegen die Rippen stets. In unsern Klangfiguren zeigen uns also die Rippungen erstens die Stellen an, an denen Bewegung der Luft überhaupt statt hat, dann geben sie uns aber durch ihre Richtung auch noch die Richtung dieser Bewegung zu erkennen.

Die entstandenen Rippungen oder Schichtungen geben uns mithin ein ziemlich klares Bild von der Bewegung der Luft in den tönenden Luftplatten. Von den Stellen, an denen der Staub liegen bleibt, wissen wir zunächst nur, daß dort keine Bewegung stattfindet; es können dort aber sehr wohl und werden im Allgemeinen nach unserer Kenntniß der schwingenden Luftsäulen Dichtigkeitsveränderungen vorhanden seyn. In den tönenden *cylindrischen Luftsäulen* sind die Stellen, an denen keine Bewegung vorhanden ist, die Knotenpunkte, *stets* Stellen des wechselnden Druckes oder der wechselnden Dichtigkeit. Eine einfache Betrachtung lehrt, daß dies für unsere *Luftplatten* nicht mehr allgemein gültig seyn kann. Es lassen sich vielmehr die Stellen, an denen keine Bewegung stattfindet, an denen also in den Klangfiguren der Staub ruhen blieb, in zwei Klassen theilen. Bei der ersten Klasse von Ruhestellen, die wir *Knoten erster Ordnung* oder *einfache Knoten* nennen wollen, findet zwar keine Bewegung, wohl aber finden Dichtigkeitsänderungen statt, wie in den Knoten einer Orgelpfeife. Bei der zweiten Klasse von Ruhestellen ist keine Bewegung und zugleich keine Aenderung der Dichtigkeit der Luft vorhanden; wir wollen diese Ruhestellen *Knoten zweiter Ordnung* oder *doppelte Knoten* nennen. Um das Vorhandenseyn der beiden Arten von Knoten zu erkennen, genügt ein Blick auf die in Fig. 12 Taf. VIII gezeichnete Klangfigur. In Fig. 12 ordnet sich das Pulver um einzelne Punkte in sehr regelmässigen concentrischen Kreisen; in der Mitte dieser Kreise befindet sich eine Ruhestelle. Diese Ruhestelle

mufs nothwendig ein einfacher Knoten seyn, denn die Bewegung der Luft geht von allen Seiten radial zu diesem Punkte hin oder von ihm fort. Es mufs also nach einander in jedem Mittelpunkt der Rippungen Verdichtung oder Verdünnung herrschen. Da die Rippungen ganz continuirlich um den betrachteten Punkt gehen, kann nicht etwa ein Theil der Luft zu dem Mittelpunkt radial hinströmen, während gleichzeitig auf einer andern, z. B. der entgegengesetzten Seite ein Theil radial fortströmt, so dafs also in dem Mittelpunkt trotzdem immer Atmosphärendruck bliebe; wäre ein gleichzeitiges Hin- und Wegströmen der Luft vorhanden, so müßten nothwendig zwischen diesen beiden Luftmassen die concentrischen Rippen irgendwo unterbrochen seyn. Alle die von concentrischen Rippen umgebenen Punkte in unserer Fig. 12 Taf. VIII sind also einfache Knoten. Vier solcher einfacher Knoten mit ihren umgebenden Bäuchen schliessen aber zwischen sich noch eine Ruhestelle ein, die von vier Gruppen kreisbogenförmiger Rippen umschlossen ist. Diese Ruhestellen sind Knoten zweiter Ordnung oder Doppelknoten. Betrachtet man nämlich einen Zeitmoment, in dem in einem der vier umgebenden einfachen Knoten ein Maximum der Verdichtung herrscht, so mufs in den beiden dem betrachteten Knoten benachbarten einfachen Knoten ein Maximum der Verdünnung seyn. Es bedarf dies keiner weiteren Begründung; es ist ganz ohne weiteres klar, dafs in zwei benachbarten einfachen Knoten, die durch einen einfachen Bauch getrennt sind, entgegengesetzte Phasen seyn müssen. Es mufs also in dem vierten einfachen Knoten, der um den fraglichen Doppelknoten herumliegt, wieder ein Maximum der Verdünnung seyn.

Die Fig. 14 Taf. VIII zeigt durch + und — die Dichte der Luft und durch die Pfeile die zugehörige Bewegung derselben an. Statt der gröfseren Zahl von concentrischen Rippungen ist um jeden der vier einfachen Knoten nur ein einziger Kreis gezeichnet.

Man erkennt nun sofort, dafs in dem Punkt in der Mitte *k*, der von den vier convexen Kreisbogen eingeschlos-

sen ist, eine Dichtigkeitsänderung nicht eintreten kann. So viel Luft, als von zwei Seiten zu dem Punkt k'' bewegt wird, wird nach zwei andern Richtungen von demselben fortbewegt. Dasselbe gilt für den ganzen Verlauf der Schwingung. Also ist im Punkt k'' keine Bewegung und auch keine Dichtigkeitsänderung.

Es kam mir zunächst nur darauf an, das Vorhandenseyn dieser doppelten Knoten in ihrer einfachsten Form zu zeigen. Wenn auch nicht so klar und leicht wie in Fig. 12 Taf. VIII, kann man dieselben in fast allen Klangfiguren der Luftplatten auffinden. Dieselben sind meist schon deutlich dadurch charakterisirt, daß sie nicht von geschlossenen Rippungskurven umgeben sind, sondern von mehreren Partien von Rippungen, die dem fraglichen Doppelknoten ihre convexen Seiten zukehren. Es können übrigens auch Klangfiguren vorkommen, bei denen die Doppelknoten ganz fehlen: so bei einer kreisrunden Scheibe, wenn bei derselben nur concentrische Rippen auftreten.

Was die Bezeichnung einfache und doppelte Knoten anlangt, so rechtfertigt sich dieselbe in Rücksicht auf analoge Erscheinungen bei den tönenden festen Platten und Membranen. Auf einer festen Klangscheibe oder Membran ist zwar die Bewegung in einer Knotenlinie Null, die Tangente des Winkels, den die Platte in jedem Moment mit ihrer ursprünglichen Gleichgewichtslage macht, ein Maximum. An einem Punkte aber, in dem sich auf der Membran zwei Knotenlinien schneiden, liegen die Krümmungsradien der Platte stets nach entgegengesetzten Richtungen, und die Tangentialebene in dem Schnittpunkt der beiden Knotenlinien fällt stets zusammen mit der Ruhelage der Platte. Ein solcher Schnittpunkt, der zwei Knotenlinien angehört, wird geeignet ein doppelter Knotenpunkt genannt. — Was bei den Membranen für die Neigung der Tangentialebene gilt, gilt bei den Luftplatten für die Dichtigkeitsänderungen. In einem Doppelknoten haben wir also gewissermaassen zwei Bewegungszustände, die aber entgegengesetzte Phase haben.

Vergleichen wir aber im Allgemeinen die Klangfiguren

der Luftplatten mit den Klangfiguren der Chladni'schen Scheiben oder der Membranen, so tritt uns eine auffällige Verschiedenheit entgegen. Während auf festen Klangscheiben oder Membranen die Ruhestellen immer continuirliche Linien sind, die die Bewegungsstellen umschließen, und während die Maxima der Bewegung meist einzelne isolirte Punkte in den umschlossenen Räumen sind, sehen wir bei den Klangfiguren der Luftplatten gerade das Gegentheil. Die Stellen der Ruhe, die einfachen, wie die doppelten Knoten, sind fast immer oder wenigstens sehr häufig einzelne isolirte Punkte, und zwischen ihnen ziehen sich die Rippungen, die Stellen der Maxima der Bewegung, in längeren Linien hindurch. Es ist dies ein charakteristischer Unterschied der Klangfiguren und Schwingungsformen fester Platten und derjenigen der Luftplatten.

Wie bereits angedeutet, sind meine Untersuchungen über die Luftplatten noch nach jeder Richtung unvollständig, und wenn ich auch schon eine große Zahl von Klangfiguren gezeichnet habe, die dieser Mittheilung nicht wohl alle beigegeben werden konnten, die auch bereits manches Eigenthümliche erkennen lassen, so bleibt doch selbst für die einfachsten Fälle noch so viel zu thun, daß die Arbeit eines Einzelnen wohl überhaupt eine gründliche Erschöpfung des Gegenstandes nicht schnell liefern kann.

Hierin mag es seine Entschuldigung finden, daß ich diese ersten Anfänge in ihrer Unvollständigkeit veröffentliche. Vielleicht dürfte es sogar der Theorie eher als dem Experiment gelingen, unseres Gegenstandes Herr zu werden. — Werfen wir zum Schluß noch einen kurzen Blick auf die erstere.

Zur Theorie der Schwingungen der Luftplatten.

Die allgemeine Gleichung für die Schallbewegung der Luft

$$\frac{d^2 \psi}{dt^2} = a^2 \left(\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{d^2 \psi}{dy^2} + \frac{d^2 \psi}{dz^2} \right)$$

wird uns die Bewegung in einer unendlich dünnen Luftplatte geben, wenn wir $z = 0$ setzen, also

$$(1) \quad \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = a^2 \left(\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{d^2 \varphi}{dy^2} \right)$$

wo die Geschwindigkeiten eines Theilchens nach der x und y Axe sind:

$$(2) \quad u = \frac{d\varphi}{dx}, \quad v = \frac{d\varphi}{dy}$$

und die Verdichtung:

$$(3) \quad s = -\frac{1}{a^2} \frac{dy}{dt} \quad ^1)$$

Nehmen wir an, daß die Dicke unserer Luftplatte wenigstens in gewissen Gränzen wirklich ohne jeden Einfluß auf die Schwingungsform sey, so ist für irgend eine bestimmte Luftplatte, wenn wir von den Anfangsbedingungen absehen, die Gleichung (1) mit Berücksichtigung der betreffenden Gränzbedingungen zu integriren, und wir würden damit Schwingungsformen und Töne der Luftplatte erhalten.

Was nun die Gränzbedingungen anlangt, so wären als solche für eine Luftplatte mit geschlossenem Rande einzuführen, daß die Componente der Geschwindigkeit nach der Normale der Randbegrenzung am Rande immerwährend Null sey. Für eine Platte mit offenem Rande kann man als erste und hinreichende Näherung nehmen, daß die Verdichtung am Rande constant Null sey, also $s = -\frac{1}{a^2} \frac{d\varphi}{dt} = 0$.

Es wäre also am Rande φ von t unabhängig. Deshalb braucht φ indess nicht am Rande überhaupt Null zu seyn; es kann dort sehr wohl eine Function von x und y seyn. Ueber φ können wir, da dasselbe eine einfache physikalische Bedeutung nicht hat, direct nichts aussagen. Gesetzt aber, es sey für eine offene Luftplatte φ am Rande keine Function von x und y , sondern unabhängig von denselben und gleich 0, es sey wenigstens dieser Fall möglich, so ergibt sich eine sehr einfache Beziehung der Schwingungen einer Luftplatte mit offenem Rande zu einer Membran von gleicher Form.

1) Poisson, Mechanik Bd. II.

Die Differentialgleichung für eine schwingende Membran ist ¹⁾

$$\frac{d^2 w}{dt^2} = c^2 \left(\frac{d^2 w}{dx^2} + \frac{d^2 w}{dy^2} \right)$$

mithin von der gleichen Form, wie die Differentialgleichung für eine Luftplatte. In der Gleichung bedeutet w die Entfernung eines Theilchens aus seiner Gleichgewichtslage und c ist eine Constante. — Die Gränzbedingung für die Membran ist $w = 0$. Gilt also auch für unsere Luftplatte mit offenem Rande die Gränzbedingung $q = 0$, so sind, immer abgesehen von den Anfangsbedingungen, die Integrale der beiden Gleichungen genau identisch; an die Stelle des w , also der Entfernung eines Theilchens bei der Membran aus seiner Gleichgewichtslage, ist für die Luftplatte q getreten. Da q physikalisch in Bezug auf die Schwingung nicht direct interpretirbar ist, so ist die Identität der Lösungen zunächst nur eine mathematische. An den Stellen, an denen bei der Membran bei einer bestimmten Schwingungsart $w = 0$, ist bei unserer Luftplatte mit offenem Rande $q = 0$, wo auf der Membran $w = \text{Maximum}$, ist in der Luftplatte $q = \text{Maximum}$.

Wenn nun aber q in Bezug auf einen Punkt constant gleich 0 ist, so ist also hier q von der Zeit unabhängig, d. h. $\frac{dq}{dt} = 0$, also ist auch $-\frac{1}{a^2} \frac{dq}{dt} = s = 0$, also die Verdichtung gleich Null.

Wenn ferner q für einen Punkt x und y ein Maximum, so ist $\frac{dq}{dx} = 0$, $\frac{dq}{dy} = 0$, also $\frac{dq}{dx} = u = 0$; $\frac{dq}{dy} = v = 0$, mithin sind die Geschwindigkeiten des Theilchens gleich Null.

Es ergibt sich also das Resultat:

An den Punkten, an denen auf der Membran $w = 0$, also an den Knoten, sind in unserer Luftplatte keine Verdichtungen, also keine einfachen Knoten, da $\frac{dq}{dt} = 0$. Es sind hier entweder Stellen der Bewegung, und zwar wie leicht zu zeigen, Maxima der Bewegung, oder die von uns früher sogenannten doppelten Knoten.

1) Cf. Lamé: *Leçons sur l'élasticité des corps solides*, p. 115.

An den Vibrationsmaximis der Membran für die $w =$ Maximum, ist in unserer Luftplatte $u = 0$

$$v = 0,$$

also keine Bewegung, wir haben also hier Knotenpunkte.

Der Schwingungszustand der Luftplatte ist genau der entgegengesetzte von dem der Membran. Wo auf der Membran Ruhe, ist in der Luftplatte Bewegung und umgekehrt.

Wir sehen also hier theoretisch erklärt, worauf oben hingewiesen wurde, das nämlich in der Luftplatte die Stellen der Ruhe meist einzelne Punkte, die Stellen der Maxima der Bewegung Linien sind im geraden Gegensatz zu den Klangfiguren der Membranen. Man sieht auch, wie sich wirklich die Schnittpunkte zweier Knotenlinien den doppelten Knoten unserer Luftplatte werden entsprechen müssen oder wenigstens entsprechen können.

Unsere Zusammenstellung der Schwingungen der Membranen und Luftplatten gilt aber nur für den Fall, das der Rand der Luftplatte offen, und das an diesem Rande überall $q = 0$.

Für einen geschlossenen Rand einer Luftplatte tritt eine Gränzbedingung ein, für die wir bei einer Membran keine analoge aufstellen können. Diese Luftplatten müssen also einer speciellen Behandlung unterzogen werden.

Aber auch für eine offene Luftplatte muß die Zulässigkeit der Gränzbedingung $q = 0$ noch nachgewiesen werden. Ohne auf allgemeine Betrachtungen einzugehen, können wir die Möglichkeit der Gränzbedingung für rechteckige Luftplatten leicht aufweisen, und wollen wir uns auf diesen Nachweis beschränken.

Der Gleichung

$$\frac{d^2 q}{dt^2} = a^2 \left(\frac{d^2 q}{dx^2} + \frac{d^2 q}{dy^2} \right)$$

leistet jeder Ausdruck von der Form

$$q = A \sin(\sqrt{a^2 + \tilde{r}^2} at) \cdot \sin \alpha x \cdot \sin \beta y$$

Genüge.

Bilden wir

$$\frac{d\varphi}{dt} = A \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} \cdot a \cdot \sin \alpha x \cdot \sin \beta y \cdot \cos \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} at$$

so muß dies, wenn jenes Integral uns irgend welche Schwingung der Luftplatte darstellen soll, für den Rand einer offenen Platte Null seyn. Haben wir eine rechteckige Platte, so muß also, wenn der Anfang der Coordinaten in einer Ecke des Rechtecks liegt,

$$\frac{d\varphi}{dt} = 0 \text{ für } x = 0 \text{ und}$$

$$x = l$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = 0 \text{ für } y = 0$$

$$y = l',$$

dem wird genügt, wenn $\alpha = \frac{n\pi}{l}$

$$\beta = \frac{n'\pi}{l'}.$$

Werden diese Werthe in den Werth für φ eingeführt, so ist aber für $x = 0$ $y = 0$

$$x = l \quad y = l',$$

d. h. für den Rand, φ selbst gleich Null. Mithin ist für eine rechteckige Luftplatte, deren Schwingungen unter der Form

$$\varphi = A \sin \pi \sqrt{\frac{n^2}{l^2} + \frac{n'^2}{l'^2}} at \cdot \sin \frac{\pi n x}{l} \cdot \sin \frac{\pi n' y}{l'}$$

dargestellt werden, am Rande $\varphi = 0$.

Es sollten diese letzten Betrachtungen nur dazu dienen auf die möglichen einfachen Beziehungen zwischen Membranen und Luftplatten hinzuweisen. Eine umfassende theoretische wie experimentelle Behandlung wird diese Beziehungen erst ins rechte Licht setzen können.

**XI. Eine Relief-Erscheinung;
von Prof. Fritz Burckhardt.**

In Fig. 15 und 16 Taf. VIII habe ich zwei kreisförmige Scheiben abgebildet, welche, in rasche Rotation versetzt, eine eigenthümliche Relief-Erscheinung veranlassen.

Es entstehen nämlich abwechselnd helle und dunkle Ringe, welche nicht mehr in der Ebene zu liegen scheinen, sondern theils aus ihr hervortreten, theils hinter sie zurücktreten, theils also erhöht, theils vertieft erscheinen.

Denkt man sich um den Mittelpunkt der Scheibe irgend einen Kreis beschrieben, so schneidet dieser Kreis bald weisse, bald schwarze Theile derselben; bei gehörig schneller Drehung erscheint dann der Kreis in einer solchen Intensität, als ob hell und dunkel gleichmäfsig über die ganze Peripherie ausgebreitet wären. Je gröfser also die Summe der weissen Bogen ist, im Verhältnifs zur Summe der schwarzen, um so heller wird der Kreis erscheinen.

Haben die schwarzen und weissen Streifen auf der ersten Scheibe eine Breite von je einem Centimeter, wie es sich für die Darstellung recht gut eignet, so entsteht zunächst um das Centrum eine schwarze Kreisfläche; dann mischt sich in das Schwarz immer mehr und mehr Weiss, so dafs um den schwarzen Kreis ein Ring entsteht, in welchem sich die Helligkeit nach aufsen steigert; nun mischt sich wieder in steigendem Maafse Schwarz hinein und es entsteht im Ring mit abnehmender Helligkeit und so fort.

Man kann die Abnahme und Zunahme der Helligkeit graphisch darstellen und besser übersehen.

In Fig. 17 Taf. VIII seyen die auf der horizontalen Linie *AC* abgetragenen Entfernungen die Radien der einzelnen Kreise, welche um den Mittelpunkt der Scheibe gezogen gedacht werden, in Millimetern ausgedrückt. Die auf der vertikalen *AB* und ihr parallel abgetragenen Gröfsen sind proportional der Quantität Schwarz, welche sich in

dem betreffenden Kreise vorfindet. Der Gang der Function wird nun dargestellt durch die gebrochene Linie. Die Quantität Weiß, welche in jedem einzelnen Kreise vorhanden ist, wird angegeben durch die von den Geraden *AD* nach unten gemessenen Strecken. Man erkennt, daß die Curve sich immer mehr und mehr abflacht, daß also die Unterschiede in der Beleuchtung der einzelnen Ringe immer kleiner und kleiner werden.

Anders verhält sich in dieser Hinsicht die zweite Scheibe, indem auf derselben die Abstufung von hell und dunkel in jedem folgenden Ringpaare sich gleich (oder annähernd gleich) bleibt. Das Relief erscheint auf dieser Scheibe auch stärker markirt.

Wenn wir uns nun über die Erscheinung Rechenschaft geben wollen, so gehen wir von folgender einfachen Betrachtung aus:

Man bilde mit einem Blatte Papier einen Halbcylinder, der mit seiner ebenen rechteckigen Fläche horizontal liegt. Wird nun dieser Halbcylinder von der Seite her beleuchtet, so erscheint er auf der dem Lichte zugekehrten Seite hell, auf der abgewandten aber dunkel, dazwischen ist eine Abstufung von hell nach dunkel; die Abstufung wird noch deutlicher, wenn die Krümmung des Papierees geringer ist. Eine nahezu umgekehrte Beleuchtung erhält man, wenn man das Blatt Papier nicht nach oben, sondern nach unten krümmt, wie eine Rinne. Nehmen wir nun an, die Scheibe sey von linksher bestrahlt, so ist die Vertheilung des Lichts auf dem innersten Ringe, welcher den schwarzen Kreis umgiebt, auf der dem Lichte zugekehrten Seite ungefähr so, wie sie seyn würde auf einem aus der Ebene hervortretenden Wulste; auf der andern Seite aber, also auf der rechten desselben Ringes, entspricht die Lichtvertheilung nicht einem Wulste, sondern einer Rinne. Obgleich nun die Vertheilung von Licht und Schatten objectiv gänzlich unabhängig ist von der Richtung des einfallenden Lichtes, bringt der Beobachter beide dennoch in Verbindung und wird zu dem Urtheile veranlaßt, daß der Ring auf der dem Licht

zugewandten Seite erhaben, auf der anderen aber vertieft sey.

Der nachfolgende Ring hat auf der dem Licht zugewandten Seite eine Schattirung, welche einer Rinne entspricht, auf der abgewandten Seite aber eine Schattirung, welche einem Wulste entspricht, und der Beobachter beurtheilt den Ring auch auf der einen Seite als vertieft, auf der andern als erhaben.

In gleicher Weise folgen sich nun die erhabenen und vertieften und wieder die vertieften und erhabenen Ringe usw., wobei sich auf der ersten Scheibe das Relief immer mehr abflacht, auf der zweiten aber sich gleich bleibt.

Welchen Einfluss die Richtung des einfallenden Lichtes hierbei ausübt, kann man dadurch ermitteln, dass man die Beleuchtung bald von der einen, bald von der andern Seite her eintreten lässt.

Zu beiden Seiten der rotirenden Scheibe befindet sich je eine Lichtflamme. Durch abwechselndes Vermindern und Vermehren der Lichtintensität auf der linken oder rechten Seite erhält man eine abwechselnde Umstülpung des Reliefs. Wenn aber beide Flammen mit gleicher Intensität leuchten, so tritt wohl eine Schwankung des Urtheils ein.

Der Ort, an welchem die erhabene Seite des einen Ringes in die vertiefte des andern übergeht, lässt sich nicht mit Genauigkeit angeben.

Die an der Scheibe beobachtete Schattirung entspricht nun nur annähernd der Schattirung, welche das beobachtete Relief in der Wirklichkeit haben würde; es ließe sich wohl kaum ein Körper herstellen, welcher genau die Lichtabstufung zeigen würde, welche die Scheibe zeigt, indessen schließt sich unser Urtheil an das Wahrscheinlichste an und geht über die etwas störenden Momente hinweg.

Wenn die Umstülpung von Medaillenmatrizen wesentlich auf die größere Gewohnheit Patrizen zu sehen als Matrizen zurückzuführen ist, wobei die Umkehrung der Schatten fördernd einwirken kann, so kann bei der hier behandelten Umstülpung nicht von der Gewohnheit gespro-

chen werden, dieser oder jener Deutung den Vorzug zu geben, weil auf der Scheibe immer erhabene und vertiefte Partien vorhanden zu seyn scheinen und die Umstülpung der vertieften Theile in erhabene immer mit einer Umstülpung von erhabenen in vertiefte verknüpft ist. Ueberdies unterscheidet sich die beschriebene Täuschung von den an Medaillen beobachteten wesentlich darin, dafs bei dieser eine wirklich vorhandene Körperlichkeit falsch beurtheilt wird, bei jener aber erst eine Körperlichkeit hervortritt, durch einen Schlufs, der sich auf die vorhandene Schattirung und die Beziehung zu der Richtung des einfallenden Lichtes gründet.

Ich bemerke übrigens, dafs man gelegentlich auch einen ganzen Ring erhaben, den daneben liegenden vertieft wahrnimmt, so dafs über der Scheibe ringförmige Erhabenheiten und Vertiefungen erscheinen.

Basel im März 1869.

XII. *Ueber die Ursache der von Peltier entdeckten galvanischen Abkühlungs- und Erwärmungs-Phänomene; von E. Edlund.*

(Vorgetragen in der k. schwedischen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm d. 14. April 1869.)

1. **W**enn ein galvanischer Strom durch einen metallischen Leiter geht, so entsteht eine Wärmeentwicklung, und die Menge der erzeugten Wärme ist dem galvanischen Widerstande und dem Quadrate der Stromstärke proportional. Von dieser allgemeinen Regel machen jedoch die Contactstellen zwischen zwei heterogenen Metallen eine Ausnahme. Schon im Jahre 1834 zeigte Peltier¹⁾, dafs die Löthungsstellen zwischen zwei verschiedenen Metallen ent-

1) *Ann. d. chim. et d. phys. T. 56, p. 371.*

weder kälter oder wärmer als die übrigen Theile des Leiters werden, je nachdem der Strom die Löthungsstellen in der einen oder anderen Richtung durchfließt. Unter den Metallen fand Peltier die Wirkung zwischen Wismuth und Antimon am stärksten. Ging der Strom auf der Contactstelle vom Wismuth zum Antimon, so erhielt er eine Temperatursenkung und im entgegengesetzten Falle eine Temperaturerhöhung. Diese Versuche wurden von Moser ¹⁾ bestätigt. Lenz ²⁾ gab einige Jahre später diesen Versuchen eine anziehende Form, indem er zeigte, daß man auf der Contactstelle zwischen Wismuth und Antimon Wasser zum Gefrieren bringen kann, wenn ein schwacher Strom von dem ersteren Metall zu dem letzteren geht, und beide in einer Mischung von Eis und Wasser abgekühlt sind.

In Folge seiner angestellten Versuche kam Peltier zu der Ansicht, daß diese Abkühlungs- und Erwärmungs-Phänomene in einem nahen Zusammenhange mit dem elektrischen Leitungsvermögen der Metalle stehen. Wenn der Strom von einem schlechtern zu einem bessern Leiter geht, entsteht nach seiner Meinung auf der Löthungsstelle eine höhere Temperatur, als wenn der Strom in entgegengesetzter Richtung geht. E. Becquerel ³⁾ hat indessen bewiesen, daß dieses nicht immer zutrifft, und daß folglich das Leitungsvermögen der Metalle in dieser Hinsicht keine Bedeutung hat. Er stellte auch besondere Versuche an, um nachzusehen, ob auf der Uebergangsstelle von dem einen Metalle zum andern der galvanische Leitungswiderstand auf irgend eine Weise von der Richtung des Stromes abhängig seyn könne, so daß er in dem einen Falle stärker und in dem andern geringer als in den übrigen Theilen des Leiters wäre. Aber die Versuche gaben ein negatives Resultat: die beobachteten Verschiedenheiten im Leitungswiderstande, wenn der Strom in der einen oder andern Richtung ging, waren nämlich nicht größer, als daß man annehmen konnte,

1) Repertorium der Physik Bd. I, S. 349.

2) Pogg. Ann. Bd. 44, S. 342.

3) *Ann. d. chim. et d. phys. Sér. 3* T 20, p. 55 (1847).

dafs sie durch die Temperatur-Variationen auf den Contactstellen entstanden. Die angestellten Versuche ergaben also auf keine Weise, dafs die von Peltier entdeckten Abkühlungs- und Erwärmungs-Phänomene etwas mit dem galvanischen Leitungsvermögen zu schaffen haben. Es ist auch klar, dafs, wenn der galvanische Widerstand wirklich verschieden wäre, je nachdem der Strom in der einen oder anderen Richtung die Contactstelle durchlief, sicher daraus folgen würde, dafs die Erwärmungen je nach der Richtung des Stromes stärker oder schwächer wären, aber irgend eine Abkühlung oder wirkliche Absorption der Wärme würde dadurch nicht entstehen können. Aber Becquerel war doch der Meinung, dafs diese Versuche einen andern Zusammenhang zwischen den oft genannten Phänomenen und den vorher gekannten galvanischen Eigenschaften auswiesen. Er fand nämlich, dafs wenn der galvanische Strom, der die Contactstelle durchläuft, dieselbe Richtung hat wie der thermo-elektrische Strom, welcher entstehen würde, wenn man dieselbe Contactstelle erwärmte, eine Verminderung der Temperatur der Contactstelle entsteht, dafs man aber, wenn der durchgehende Strom eine entgegengesetzte Richtung hat, eine Temperaturerhöhung erhält. Auf diese Weise würden die oftgenannten Phänomene einen Zusammenhang mit den thermo-elektrischen Eigenschaften der Körper haben. In wiefern dieser Schlufssatz unter allen Verhältnissen richtig sey oder nicht, dürfte doch erst dann mit Bestimmtheit abgemacht werden können, wenn eine gröfsere Anzahl Metalle und Legirungen in dieser Hinsicht untersucht worden wären.

Ueber die quantitativen Verhältnisse dieser Phänomene hat G. v. Quintus-Icilius¹⁾ eine sorgfältige Untersuchung ausgeführt, woraus hervorging, dafs die durch den Strom verursachte Temperatur-Differenz zwischen den Löthungsstellen einer thermo-elektrischen Säule von Wismuth und Antimon der angewandten Stromstärke proportional war. Diese Phänomene folgen also einem ganz andern Gesetze

1) Pogg. Ann. Bd. 89, S. 377.

als die gewöhnliche thermische Wirkung des galvanischen Stromes, indem die ersteren der Stromstärke proportional sind, wogegen die letztere Wärmeentwicklung dem Quadrat der Stromstärke proportional ist. Die Richtigkeit dieses Resultates ist durch Frankenheim's¹⁾ Untersuchung bestätigt, welche auf eine ganz andere Art als die eben genannte angestellt wurde. Man kann es also als vollständig bewiesen ansehen, daß die fraglichen Temperatur-Variationen proportional sind der Stromstärke, durch welche sie verursacht werden.

Es ist an und für sich sehr bemerkenswerth, daß der galvanische Strom unter gewissen Verhältnissen eine Absorption der Wärme hervorbringen kann, da seine gewöhnliche Wirkung eine Production derselben ist. Ich habe deshalb geglaubt, daß eine Angabe der Ursache dieses Verhältnisses von einigem Interesse seyn werde. Man kann nämlich, wie unten gezeigt werden wird, die Peltier'schen Abkühlungs- und Erwärmungs-Phänomene mit Leichtigkeit aus dem Begriff der elektromotorischen Kraft deduciren. Ihr Daseyn kann als absolut nothwendig bewiesen werden, so daß sie auf apriorischem Wege hätte entdeckt werden können, falls sie nicht vorher durch praktische Versuche bekannt geworden wären. Die Deduction stützt sich auf die allgemeinen Principien, welche durch die mechanische Wärmetheorie in die Wissenschaft eingeführt worden sind.

Eine elektromotorische Kraft kann eben so wenig wie andere Naturkräfte eine mechanische Arbeit aus Nichts hervorbringen. Der bekannte Satz: »aus Nichts wird Nichts,« findet überall seine Bestätigung. Die elektromotorischen Kräfte sind nur Transformations-Kräfte, welche die eine Bewegungsform in eine andere verändern, und dieß immer auf eine solche Weise, daß die Bewegungsform, welche verwandelt worden, denselben mechanischen Werth wie die hat, in die sie verwandelt wurde. Sie sind zu einander mechanische Aequivalente. Wenn man einen geschlossenen Leitungsdraht einem galvanischen Strome nähert, oder von

1) Pogg. Ann. Bd 91, S. 161.

ihm entfernt, so entstehen Inductionsströme im Leitungsdrahte und es erfordert eine gewisse Arbeit, um dieses Entfernen oder Annähern zu bewerkstelligen. Diese Arbeit wird von der Inductionskraft in Elektrizität verwandelt, welche ihrerseits eine Wärmemenge hervorruft, welche, wie ich in einer frühern Abhandlung gezeigt ¹⁾, das mechanische Aequivalent der verbrauchten Arbeit ausmacht. Wenn die eine Löthungsstelle auf einem aus zwei Metallen zusammen gelötheten Ring erhitzt wird, so entsteht ein thermo-elektrischer Strom, welcher in der von ihm durchlaufenen Leitungsbahn Wärme erzeugt. Aber diese Wärme im Leiter kann nicht aus Nichts hervorgebracht werden. Die mechanische Wärmetheorie fordert, daß eben so viel Wärme auf der erhitzten Contactstelle verschwinde, oder richtiger gesagt, in Elektrizität verwandelt werde. Wenn die Temperatur auf beiden Löthungsstellen gleich geworden und folglich der thermo-elektrische Strom zu circuliren aufgehört, so hat sich eben so viel Wärme in der Leitung entwickelt, als auf der Contactstelle in Elektrizität verwandelt worden ist. Also ist eigentlich durch den thermo-elektrischen Strom eine mechanische Arbeit weder entstanden, noch verschwunden. Wenn man mit einem metallischen Leiter die Pole eines Elektromotors, z. B. eine galvanische Säule, vereinigt, in welcher chemische Compositionen durch die Einwirkung des Stromes entstehen, so wird eine Wärmemenge producirt, welche dem Quadrat der Stromstärke so wie dem ganzen Leitungswiderstande in der Säule und in der Leitung zwischen den Polen proportional ist. Aber der mechanischen Wärmetheorie zufolge muß ebenso viel Wärme im Elektromotor verschwinden, oder in Elektrizität verwandelt werden. Wenn die Wärme, welche durch die chemischen Compositionen entsteht, *a* genannt wird, die, welche im Elektromotor durch die Einwirkung des Stromes hervorgebracht wird, *b*, und die, welche auf gleiche Art in der Leitung zwischen den Polen

1) *Oefversigt af Vet. Akademiens Förhandl.* 1864, p. 77. *Pogg. Annalen* Bd. 123, S. 193.

entsteht, c , so wird auf diese Weise die im Elektromotor entstandene Wärmemenge gleich seyn; $(a + b) - (b + c) = a - c$. Die ganze Wärmemenge, welche man im Elektromotor und in der Leitung zwischen den Polen zusammen erhält, wird folglich derjenigen gleich, welche aus denselben chemischen Compositionen entstanden seyn würde, ohne daß ein elektrischer Strom stattgefunden hätte. Der Strom hat also eigentlich keine Wärme hervorgebracht oder verbraucht: die Wärme, welche zum Schaffen des Stroms nöthig war, war eben so groß wie die, welche er bei seinem Gange durch die Leitung hervorbrachte. Er hat also nur die Wärme aus dem Elektromotor in die Leitung zwischen dessen Polen übergeführt, ohne daß dabei ein Verlust oder Gewinn von Wärme stattfand. Daß dieser Schlufssatz vollkommen richtig ist, hat Favre¹⁾ auf experimentellem Wege bewiesen. Dieser ausgezeichnete Physiker hat nämlich an den Tag gelegt, daß die Wärmemenge, welche von einem galvanischen Elemente frei gemacht wird, dessen Pole mit einem Leitungsdrahte von größerem oder geringerem Widerstande vereinigt sind, ganz genau mit der Wärmemenge übereinstimmt, welche die in der Säule vor sich gegangenen chemischen Operationen geliefert haben würden, wenn kein Strom entstanden wäre. Die Wärme, welche man im Leitungsdrahte zwischen den Polen erhält, zusammen mit der, welche in der Säule selbst entsteht, bildet folglich eine Wärmesumme, welche derjenigen gleich ist, die durch die vor sich gegangenen chemischen Operationen erzeugt wird. Der Strom selbst hat diese Wärmemenge weder vermehrt noch vermindert. In einem thermo-elektrischen Strome, der von keiner chemischen Wirkung begleitet wird, muß also, wie oben bemerkt worden, die erzeugte Wärmesumme gleich Null seyn. Ich werde nun diese Principien auf die von Peltier entdeckten Abkühlungs- und Erwärmungs-Phänomene anwenden.

2. Angenommen, man habe einen Elektromotor von beliebiger Beschaffenheit, dessen Pole mittelst eines Leiters

1) *Ann. d. chim. et d. phys. Sér. 3, T. 40, p. 293*

mit einander vereinigt sind. Wenn die elektromotorische Kraft e und der ganze Widerstand im Elektromotor zusammen mit dem im Leiter gleich l ist, so ist die ganze vom Strome entwickelte Wärmemenge gleich $\frac{e^2}{l^2} l = e \frac{e}{l}$ oder, wenn s die Stromstärke bedeutet, $= es$. Aber eben so viel Wärme muß nach dem oben Angeführten im Elektromotor verschwinden oder in Elektrizität verwandelt werden. Dasselbst geschieht also eine Wärmeabsorption, welche der elektromotorischen Kraft, multiplicirt mit der Stromstärke, proportional ist. Wenn man zwei Elektromotore hat, deren elektromotorische Kräfte e und e' sind, und diese in gleicher Richtung wirken, so beträgt die ganze vom Strome entwickelte Wärmemenge $\frac{(e+e')^2}{l^2} l = (e+e')s$, wenn s , und l die Stromstärke und den ganzen Widerstand bedeuten. Diese Wärmemenge muß also in den beiden Elektromotoren zusammen absorbirt werden. Hieraus folgt, daß in jedem Elektromotor eine Wärmeabsorption entsteht, welche der gemeinschaftlichen Stromstärke, multiplicirt mit der elektromotorischen Kraft, proportional ist. Das Resultat wird natürlich dasselbe, wenn auch eine größere Anzahl von Elektromotoren da ist, sobald diese nur in gleicher Richtung wirken.

Wenn die elektromotorischen Kräfte in entgegengesetzter Richtung wirken, und e größer als e' ist, so erhält man einen Strom in der Richtung der ersteren Kraft. Die ganze vom Strome entwickelte Wärmemenge wird in diesem Falle $= (e - e')s$, wenn die Stromstärke s ist. Eine eben so große Wärmemenge muß in den beiden Elektromotoren verschwinden. Aber in dem ersteren wird die Wärmemenge es absorbirt, welche größer als die ist, welche vom Strom erzeugt wird. Der Unterschied zwischen beiden oder $e's$, muß also in dem andern Elektromotor erzeugt werden, so daß die algebraische Summe der Wärme, welche entsteht, und die, welche verschwindet, gleich Null werden kann. Hieraus folgt also, daß wenn ein Strom einen Elek-

tromotor in entgegengesetzter Richtung gegen den Strom durchgeht, welcher von diesem erzeugt wird, in demselben Elektromotor eine Wärme-Production entsteht, welche dem Produkte der elektromotorischen Kraft in die Stromstärke proportional ist. Hieraus ergibt sich also als Schlufs-Resultat: *Wenn ein galvanischer Strom einen Elektromotor in derselben Richtung durchläuft, wie der Strom, welcher vom Elektromotor erzeugt wird, so entsteht Absorption von Wärme; geht der Strom dagegen in entgegengesetzter Richtung, so entsteht Production von Wärme; die Wärmemenge, welche im ersteren Falle absorbirt und im letzteren producirt wird, ist proportional der durchgegangenen Stromstärke, multiplicirt mit der elektromotorischen Kraft auf der Stelle, wo die Wärmeveränderung geschieht.*

Wenn zwei heterogene Metalle in Contact miteinander gebracht werden, so entsteht auf der Contactstelle eine elektromotorische Kraft. Wenn nun ein galvanischer Strom die Contactstelle durchläuft, so muß daselbst entweder Absorption oder Production von Wärme erzeugt werden. Hiermit ist die Ursache zu den Peltier'schen Phänomenen angegeben. Die in einem Falle absorbirten und in dem andern producirten Wärmemengen sind dem Producte der Stromstärke in die elektromotorische Kraft proportional. Macht man also bei verschiedenen Stromstärken Versuche mit denselben beiden Metallen, so müssen die erhaltenen Temperaturdifferenzen den Stromstärken proportional seyn, wie auch auf experimentellem Wege schon bewiesen ist. Wenn man dagegen mit Beibehaltung derselben Stromstärke Versuche mit verschiedenen Metallen macht, so müssen die oftgenannten Wärmemengen sich wie die elektromotorischen Kräfte zu einander verhalten. Man würde also, indem man diese Wärmemengen auf experimentellem Wege mässe, die Metalle in der wirklich elektromotorischen Reihe aufstellen können. Aber diese Reihe muß ganz verschieden von derjenigen seyn, welche man erhält, wenn die Metalle nach den gefundenen Temperaturdifferenzen geordnet werden, weil diese Differenzen, außer von den absorbirten und producirt-

ten Wärmemengen, auch von der Wärmecapacität der Metalle, von der größern oder geringern Abkühlung während des Versuchs usw. abhängen. Alle Experimentatoren, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, haben die Temperaturdifferenz auf dem Contact zwischen Wismuth und Antimon am größten gefunden; aber dieß beweist keineswegs, daß der Contact zwischen diesen beiden Metallen die größte elektromotorische Kraft bilde. Die Temperaturdifferenz muß, wie gesagt, wesentlich von der Wärmecapacität abhängen. Wenn man nun die Wärmecapacitäten für gleiche Volumina derjenigen Metalle, mit denen die Peltier'schen Versuche angestellt worden sind, mit einander vergleicht, so findet man, daß von allen diesen Metallen das Wismuth die geringste Wärme Capacität besitzt und zunächst nach diesem das Antimon. Der Contact zwischen diesen Körpern muß deshalb beim Durchgang des Stromes relativ große Temperaturvariationen zeigen, ohne daß dieses eine bedeutende elektromotorische Kraft zwischen ihnen anzeigt.

Wenn man die Metalle nach den Wärmemengen ordnet, welche absorbiert oder producirt werden, falls ein galvanischer Strom die Contactstelle zwischen ihnen durchläuft, so scheint es mir nicht im voraus sicher zu seyn, daß man dieselbe Reihe erhalte wie die, welche entsteht, wenn sie nach der elektrischen Spannung beim Contacte geordnet werden. Es scheint annehmbar zu seyn, daß die Größe des Stromes, den ein Contact hervorzubringen vermag, nicht allein von der Spannung, welche die elektrische Vertheilung erreichen kann, wenn die isolirten Metalle in Contact gebracht werden, abhängig ist, sondern auch von der erforderlichen Zeit, um diese Spannung zu erreichen. Obgleich diese Zeit gewiß sehr kurz ist, dürfte sie doch ohne Zweifel mit der Zeit für den Gang des Stromes von einem Pole zum andern vergleichbar seyn. Wenn dem wirklich so ist, so kann die gewöhnliche Spannungsreihe für den Fall, daß ein wirklicher Strom entsteht, nicht ohne weiteren Beweis als die rechte betrachtet werden. Wie es sich hiermit eigentlich verhält, darüber müssen zu-

verlässige Messungen über die absorbirten und producirtten Wärmemengen Aufklärung geben. Die Peltier'schen Phänomene erhalten hierdurch ein unerwartetes Interesse. Wenn Zeit und Umstände es erlauben, hoffe ich bald eine experimentelle Bestimmung der oftgenannten Wärmemengen vornehmen zu können.

XIII. *Wie werden in dem elektromagnetischen Motor die, bei der Rotation der beweglichen Magnete auftretenden, den Batteriestrom schwächenden, die volle Wirkung der Maschine hindernden, Inductionsströme beseitigt?*
von Dr. W. Sinsteden.

Nachdem ich bei der Betrachtung der Wirkungsweise der, mit einem armirten Stahlmagnete construirten, dynamo-elektrischen Maschine gesehen hatte, daß die, durch das plötzliche Schließen der Magnete auftretenden, den Stahlmagnet schwächenden, Inductionsströme dadurch beseitigt werden können, daß die Magnetpole fortwährend geschlossen bleiben, so daß nur die, durch das Freiwerden des Magnetismus des Magnets hervorgerufenen, den zu verwendenden Strom und auch den Magnet selbst verstärkenden, Inductionsströme bestehen bleiben, so lag es sehr nahe, diese Verhältnisse auch in Hinsicht der elektromagnetischen Motoren in nähere Betrachtung zu ziehen.

Bei dem Jacobi'schen Motor stehen acht feststehenden Magnetpolen acht bewegliche gegenüber. Die beweglichen, wenn sie von den feststehenden angezogen und ihnen gegenüber getreten sind, wechseln ihre Polarität und werden nun abgestoßen. Alle sechszehn Magnetpole der Maschine werden also bei Einer Umdrehung achtmal geschlossen durch gegenüberstehende freundschaftliche Pole, und achtmal

geöffnet, wo kein bindendes Eisen ihnen gegenübersteht. Ebenso oft wird hierdurch also ihr Magnetismus gebunden und ebenso oft wieder frei. Dieses Binden sowohl, als auch das Freiwerden des Magnetismus der Magnete ruft in den sie umgebenden Spiralen Inductionsströme hervor, und zwar beim Binden nach der einen Richtung, beim Freiwerden nach der entgegengesetzten Richtung. Die letztern sind stärker als die erstern. Da sie unter sich entgegengesetzte Richtung haben, so könnte man vorab glauben: wenn der eine dem Batteriestrom entgegengesetzt und somit hinderlich sey, so müsse der andere förderlich für die Wirkung der Maschine seyn. Dem ist aber nicht so, sondern beide sind dem gerade bestehenden Batteriestrome entgegengesetzt und der Kraftäufserung der Maschine hinderlich; der eine weniger, der andere sehr bedeutend. Diefes zeigt sich deutlich, wenn man in den Schließungskreis eines galvanischen Elements einen Elektromagnet und einen Multiplicator einschaltet, dann die Pole des Elektromagnets mit einem schweren Anker schließt und öffnet, und hierbei die Multiplicatornadel beobachtet. Bei einem solchen Versuch wandte ich ein einzelnes galvanisches Element und einen großen Elektromagnet mit schwerem Anker an, um die Wirkung des Schließens und Oeffnens des Elektromagnets vor der Wirkung des Elements vorherrschen zu lassen. Der weit vom Magnet entfernte Multiplicator zeigte nach dem Schließen der Kette 70° ; nachdem der Anker gegen die Pole rasch angelegt wurde, ging die Nadel auf 67° zurück, beruhigte sich bald und stand dann wieder auf 70° ein. Jetzt wurde der Anker rasch abgerissen, die Nadel flog lebhaft auf 80° vor und ging nach längerem Schwanken auf 70° zurück. Der Batteriestrom wurde hiernach also durch das Binden des Magnetismus der Pole nur wenig geschwächt, durch das Freiwerden desselben ganz bedeutend gestärkt, ganz wie das bekannte Gesetz es fordert. Wenn nun der Batteriestrom der Kraftmaschine die gleiche Richtung behielte, so würde der durch das Oeffnen der Magnete inducirte Strom denselben bedeutend verstärken: also der Wirkung der Maschine

förderlich seyn; da aber, wenn die angezogenen beweglichen Magnetpole den unbeweglichen noch zum Theil gegenüberstehen, der Batteriestrom durch den Commutator umgekehrt wird, und nun erst die Magnetpole sich abstossen und frei zu stehen kommen, so ist natürlich der, durch das Oeffnen der Magnete und das Freiwerden ihres vorher gebunden gewesenen Magnetismus entstehende Inductionsstrom dem jetzt umgekehrten Batteriestrom ebenfalls entgegengesetzt und besonders hinderlich, weil er sehr stark in allen sechzehn Magneten gleichzeitig auftritt. Wie in der dynamo-elektrischen Maschine der Schließungsstrom als schädlich unterdrückt, der Oeffnungsstrom als förderlich benutzt werden muß, so ist umgekehrt bei dem Motor der Schließungsstrom weniger, der Oeffnungsstrom dagegen sehr bedeutend hinderlich und den Batteriestrom schwächend, und deshalb zu unterdrücken. Diefs geschieht, wie bei der dynamo-elektrischen Maschine, einfach dadurch, daß man die *Pole stets geschlossen hält*, so daß sich dann also weder die durch Oeffnen, noch durch Schließen verursachten Inductionsströme entwickeln können. Diefs wird bewerkstelligt durch Flügel von weichem Eisen, welche an die Pole der feststehenden Magnete angeschraubt werden, nach der Seite, nach welcher die beweglichen Magnete hinrotiren, in derselben Ebne der Polflächen liegen und bis zum nächsten Pol bis auf einen Abstand von etwa $\frac{1}{3}$ des Durchmessers der Pole hinreichen. Verlassen jetzt die beweglichen Pole die feststehenden, so bleiben dennoch alle Magnete mittelst dieser Flügel geschlossen. Ein Gebundenwerden und Wiederfreiwerden des Magnetismus der Eisenkerne hört auf, und damit auch das Entstehen der dadurch verursachten Inductionsströme. Der Versuch bestätigt die dargelegte Ansicht vollkommen und in der überraschendsten Weise. In Fig. 21 Taf. IX stellen NS die Stirnflächen des Magnets eines magneto-elektrischen Rotationsapparates in der wirklichen Gröfse dar; FF sind Flügel von weichem, $\frac{1}{8}$ " dickem, Eisen, die mittelst rechtwinklig abgebogener Lappen auf die Magnetschenkel aufgeschraubt sind, so daß ihre vorderen Flächen mit der Pol-

fläche in einer Ebene liegen. *E, E* sind die Eisenkerne des Inductors; *A* die Axe, um welche der Inductor rotirt. Die Axe hat ein Trieb-, in welches ein grösseres, mit einer Kurbel versehenes, Zahnrad eingreift. Bei einer Umdrehung des letzteren macht der Conductor zehn Umdrehungen.

Wenn nun die Flügel nicht vorhanden waren, und der Strom zweier galvanischer Elemente in den Inductor geleitet wurde, in der Weise, daß er sich in entgegengesetzter Richtung umdrehte, als er, um einen Inductionsstrom zu erregen, mit der Hand gedreht wird, so machte das Zahnrad in einer Zeit von fünf Secunden vier Umdrehungen, die an der weissen Kurbel gut gezählt werden konnten; der Inductor rotirte also in einer Minute 480 Mal. Waren die Flügel dagegen auf die Magnetschenkel aufgeschraubt, so machte das Zahnrad in fünf Secunden fünf Umdrehungen, der Inductor also in der Minute 600 Umdrehungen.

Die Inductionsspirale des Apparates besteht aus sehr feinem Kupferdraht, so daß ihr Widerstand gegen den der beiden Elemente viel zu groß ist. Ich benutzte daher anstatt des Stromes der Elemente, den eines kleinen aber kräftigen magneto-elektrischen Rotationsapparates, welcher beinahe gleich starken Spiraldraht, wie der zu bewegende Apparat enthält. Durch diesen Strom getrieben, machte das Zahnrad, wenn die Flügel nicht vorhanden waren, in fünf Secunden acht Umdrehungen, der Inductor also in einer Minute 960 Umdrehungen; bei aufgeschraubten Flügeln dagegen rotirte das Zahnrad in fünf Secunden 19 bis 22 Mal, der Inductor daher in einer Minute etwa 2500 Mal.

Bei einem andern Versuche schaltete ich in die Kette der beiden galvanischen Elemente, welche den Bewegungsapparat trieben, einen Multiplicator ein. Beim Stillstand des Apparats und nach Abnahme der beiden Flügel, zeigte die Nadel 78° Abweichung; rotirte der Inductor, so ging die Nadel auf 62° zurück. Die Differenz der Abweichung der Nadel beim Stillstand und der Bewegung der Maschine war also 16° .

Derselbe Versuch, mit aufgeschraubten Flügeln wieder-

holt, gab beim Stillstand wieder 78° Abweichung der Nadel, bei der Rotation des Inductors 67° ; hier war die Differenz also nur 11° . Diese Angaben sind das Mittel aus dreimaliger Wiederholung des gleichen Versuches. Wenn der günstige Einfluss, den hiernach die Flügel ausüben, nicht sehr groß erscheinen sollte; so ist zu bedenken, dass die Eisenkerne des Inductors aus feinem Blumendraht bestehen, nur $\frac{1}{3}$ Zoll dick, und $1\frac{1}{3}$ Zoll lang sind, also im Verhältniss zu der Stärke des treibenden Stroms durch ihr Geschlossenwerden und Wiederfreistehen keine große Gegenwirkung ausüben können. Der ganze volle Einfluss dieser Flügel wird sich erst herausstellen können, wenn die Eisenkerne der Magnete aus großen massiven Eisenmassen, wie in dem Jacobi'schen Motor, bestehen. Wenn die feststehenden Elektromagnete des Jacobi'schen Motors mit den angegebenen Flügeln versehen sind, würde die Ansicht ihrer Polflächen die Gestalt der schematischen Fig. 22 Taf. IX zeigen.

Pasewalk d. 12. März 1869.

XIV. *Bestimmung der Dispersion des Glycerins;* von J. B. Listing.

(Aus d. Göttinger Nachrichten 1869, No. 11.)

Bei dem vorlängst von Boscovich gemachten Vorschlag, behufs der Aberrationsbestimmung das Fernrohr mit Wasser zu füllen, welcher erst jetzt in Ausführung gebracht zu werden im Begriffe ist, kann die Wahl anderer Flüssigkeiten statt des Wassers etwa wegen stärkerer Brechkraft oder wegen anderer physikalischer Vortheile den Vorzug verdienen. Die Hoffnung, dass das Glycerin zu dem erwähnten Zwecke sich besonders eignen werde, veranlasste mich, diese Substanz auf ihre optischen Eigenschaften genauer zu untersuchen.

Das hierzu benutzte, durch Hrn. G.O.M.R. Wöhler erhaltene, reine, wasserhelle, sehr dickflüssige Glycerin aus der F. A. Sarg'schen Fabrik in Wien ergab bei 19° C. das spec. Gewicht 1,2535, bezogen auf Wasser von 4° C.

Bei Einfüllung nun der Flüssigkeit in das Hohlprisma behufs der Dispersionsmessung auf dem Spectrometer zeigte das Glycerin zwei unerwartete und für die erwähnte astronomische Anwendung höchst unwillkommene Eigenschaften, nämlich eine bedeutende Anziehung zu dem Wasser der damit in Berührung kommenden Luft und eine starke Veränderlichkeit der Refraction in Folge geringer Temperaturänderungen. Die Wirkung dieser Eigenschaften giebt sich nun bei der großen inneren Unbeweglichkeit der syrupdicken Substanz durch eine auffallende Schlierenbildung kund, welche, soweit von der Wasseraufnahme herrührend, sich nur durch stundenlanges Stehenlassen allmählig vermindert, soweit vom Temperaturwechsel bewirkt, nur durch möglichst gleichförmige Temperatur vermieden werden kann. Nur nach Anwendung der größten Sorgfalt in diesen beiden Richtungen war die Homogeneität in dem Maasse erreichbar, daß die Spectrallinien hinreichend deutlich erkennbar wurden und der Messung unterworfen werden konnten. Von einer größeren Zahl von Messungen wurden fünf Reihen von Ablesungen der im Prisma von 60° bewirkten Minimalablenkungen, welche die Temperaturgränzen von 14° bis 16° C. nicht überschritten, benutzt, um mittelst möglichst kunstloser Interpolation die auf die Temperatur von 15°,0 C. bezüglichen Daten zur Bestimmung der Brechungsindices für sämtliche Fraunhofer'sche Linien zu gewinnen. Dieselben fanden sich wie folgt:

für A	33° 59'	3"
B	34	7 30
C	12	9
D	23	47
E	38	40
F	51	16
G	35	15 7
H	35	34

und ergaben unter Anwendung der bekannten Vorschrift

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2}(A + A')}{\sin \frac{1}{2}A}$$

wo A der brechende Winkel des Hohlprismas $= 59^{\circ} 38' 46''$
 A' die vorstehenden Werthe der Ablenkungen für die einzelnen Spectrallinien und n der entsprechende Brechungsindex ist, für die Dispersion folgende Werthe der

Brechungsindices des Glycerins bei $15^{\circ}, 0$ C.

A	1,466151
B	1,467739
C	1,468770
D	1,471092
E	1,474053
F	1,476556
G	1,481286
H	1,485320.

Der auffallend starke Einfluss der Temperatur auf die Dispersion kann, soweit ihn die erwähnten Beobachtungen bestimmen lassen, numerisch dahin evaluiert werden, dass in der Nachbarschaft der Temperatur 15° eine Temperaturänderung von $\pm 1^{\circ}$ C. eine Aenderung des Brechungsindex für A bis H bzw. von $\mp 310, 313, 316, 320, 325, 332, 341, 350$ Einheiten der 6. Decimale zur Folge hat.

Durch Hinzufügung von 20, 30, 50 Proc. Wasser würden die unwillkommenen Eigenschaften des Glycerins allerdings wesentlich verbessert werden können; aber gleichzeitig nur unter Einbusse eines beträchtlichen Theils der dem Tafelglase nahe kommenden Höhe des Brechungsindex im wasserfreien Glycerin, welche als eins der Hauptmotive für die Wahl dieser Flüssigkeit zu dem Boscovich'schen Versuche gelten durfte.

Eine genaue Prüfung des Glycerins auf die optisch rotatorische Action liefs dasselbe als durchaus *inactiv* erkennen. Zwei Beobachtungsreihen gaben als Zahlenergebnis eine Drehung links von $0^{\circ}, 085$ bei einer Weglänge von 173 Mm., ein Betrag, der geringer ist als der mittlere Fehler der Be-

stimmung ¹⁾. In dieser Beziehung also würde das Glycerin vor Terpentinöl oder Zuckerlösung ebenso sehr den Vorzug verdienen, als hinsichtlich des tieferen Gefrierpunktes vor dem Wasser. Gleichwohl bleibt bei dieser in so mancher anderer Beziehung bereits so wichtig gewordenen Substanz die Neigung zur Schlierenbildung in Folge sowohl ihrer Hygroskopicität als auch selbst geringer Temperaturänderungen von so überwiegendem Belang, daß ich von einem Versuche der Anwendung für den erwähnten astronomischen Behuf nur abmahnen kann.

XV. *Ein elektrischer Rotations-Apparat; von C. Christiansen.*

(Briefliche Mittheilung.)

Kopenhagen im April 1869.

— Durch Ihre Untersuchungen über die durch Holtz's Elektrisirmaschine hervorzubringenden Rotationen veranlaßt, und durch eigenes Interesse angespornt, habe ich einige Versuche in kleinerem Maafsstabe angestellt, deren Ergebnisse ich mir erlaube Ihnen mitzuthellen, wozu ich

- 1) Der mittlere Fehler einer einmaligen Einstellung des Zerlegers (bei weißem Licht und unmerklicher rotativer Dispersion) stellt sich auf $0^{\circ},399$ oder $24'$, der mittlere Fehler des obigen Ergebnisses aus 20 Paaren von Ablesungen je mit voller und leerer Säule auf $0^{\circ},0894$ oder $5'24''$, während das Resultat selbst nur $5'6''$ beträgt. Zur Messung der optischen Rotation bediene ich mich als Zerleger der Savart'schen Doppelquarzplatte, welche ich zu diesem Zwecke bereits 1855 empfohlen habe (Henle und Pfeuffer Zeitschr. f. rat. Med. (2) VI, 315. Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI, 93. Erdm. J. f. prakt. Chem. LXVII, 135) und die in der Folge auch Wild in dem von ihm construirten Polaristrobometer angewandt hat. Bei merklicher rotativer Dispersion wird die Einstellung unter sonst günstigen Umständen sogar noch etwas genauer, wenn man rothes (Kupferoxydulglas) oder gelbes homogenes Licht (Natriumflamme) anwendet, nur muß — was ich bei dieser Gelegenheit hervorheben möchte — für ein etwas großes Gesichtsfeld gesorgt werden.

eine abgekürzte Uebersetzung meiner kleinen Abhandlung in »*Tidsskrift f. Physik og Chemi* 1868, p. 253, Kbh. 1869« benutze.

Wenn die Elektricität aus einer Spitze ausströmt, bringt sie eine Bewegung in der Luft hervor, indem diese mit der Elektricität der Spitze geladen, und also abgestossen wird. Auf diesem Princip beruht die bekannte elektrische Mühle.

An der Stelle der durch die Elektricität in Bewegung gesetzten Luft, könnte man sich nun einen schlechten Leiter angebracht denken, der aus denselben Gründen in Rotation versetzt werden würde.

Diesen Gedanken habe ich auf folgende Weise realisirt. Zwei Korkstöpsel von 1" Länge werden mit Stanniol überklebt und mit einer Anzahl Stecknadeln durchstochen, deren Spitzen nur wenig aus der Belegung hervorragen und eine gerade Linie bilden. Diese Stöpsel werden an einem allgemeinen, mit einer Elektrisirmaschine in Verbindung gesetzten, Auslader in derselben Linie mit den Nadelspitzen nach oben angebracht. Dicht über den Conductoren wird eine kreisförmige Glasscheibe waagrecht aufgehängt an einem Faden, der in deren Centrum befestigt ist, so daß sie mit Leichtigkeit in ihrer eigenen Ebene rotiren kann. Sobald die Verbindung mit der Elektrisirmaschine zu Stande gebracht ist, wird ein unbedeutender Stofs hinreichen, die Scheibe in eine sehr schnelle Bewegung zu versetzen.

Wie nun bei festen Conductoren die Scheibe, so können auch bei fester Scheibe die Conductoren zum Rotiren gebracht werden, dazu wird indessen eine complicirtere Vorrichtung nothwendig seyn. Man könnte ein Ampère'sches Stativ zur Aufstellung benutzen; allein die starke elektrische Spannung wird es sehr schwierig machen, eine hinlängliche Isolation hervorzubringen; diese Spannung selbst macht indessen eine andere Construction möglich.

Die Fig. 4 Taf. V giebt den Durchschnitt eines kleinen von Hrn. Mechanicus Hornung hieselbst ausgeführten Apparats. Auf einem Brettchen *MM* liegt eine Glasscheibe *mm*, in der Mitte durchbohrt, darüber ein Stückchen Stanniol *p'*

in metallischer Verbindung mit $-P'$. Concentrisch um p' herum liegt ein Ring von Stanniol pp in Verbindung mit $+P$. D ist eine Säule von Kork, oben mit einem stählernen Näpfchen versehen. Die beiden Conductoren A und B , mit Spitzen versehen, sind durch eine gläserne Stange verbunden, welche letztere eine nach unten gerichtete aus dem Glase gezogene Spitze hat. Dieser bewegliche Theil des Apparates wird mittelst zweier aus schlecht leitenden Stoffen bereiteten Gegengewichte v und v' , auf D zur Ruhe gebracht. Von den Conductoren hängen zwei Stanniolstreifen a und b auf die Belegungen p und p' hinab. Hält man nun eine Glasscheibe SS' über A und B , während gleichzeitig $+E$ durch P , $-E$ durch P' geleitet wird, und giebt man dabei A und B einen Stofs in beliebiger Richtung, so werden die Anziehungen und Abstofsungen zwischen den Conductoren und der Scheibe die Maschine in Bewegung halten, so lange man nur wünscht.

Diese Vorrichtung ist sehr empfindlich gegen äufere Einwirkungen. Damit eine Bewegung zu Stande komme, mufs die Scheibe SS' trocken und rein seyn. Haucht man nur die Oberfläche der übergehaltenen Scheibe an, so hört alle Bewegung auf. Legt man eine Metallplatte über SS' , so wird die Bewegung viel langsamer oder hört ganz auf, während zu gleicher Zeit die Metallplatte Funken giebt, wenn ein leitender Körper in ihre Nähe gebracht wird.¹⁾

1) Auch ich habe seit der Veröffentlichung der Notizen in diesen Annalen Bd. 136 S. 495 und 631 einen eigends für diese Rotationen eingerichteten Apparat anfertigen lassen und damit eine große Anzahl von Versuchen angestellt, deren, wie ich glaube, nicht uninteressanten Resultate ich in einiger Zeit zu beschreiben gedenke. P.

XVI. Versuche mit einer Holtz'schen Influenzmaschine zweiter Art.

(Briefliche Mittheilung von Hrn. Kaplan E. Schumacher zu Neufs am Rhein.)

— Erlauben Sie mir, Ihre Aufmerksamkeit auf eine Erscheinung in dem Spiel der Holtz'schen Influenzmaschine mit zwei rotirenden Scheiben hinzulenken. Ich hatte mir nach der in den Annalen veröffentlichten Zeichnung dieser Influenzmaschine eine solche angefertigt, ohne jedoch die betreffende Erläuterung im Text recht verstanden zu haben. Es gelang mir aber wirklich, meine Maschine in Gang zu bringen und mich selbst durch die mannigfachsten Experimente zu belehren. Besonders versuchte ich die grösste Spannung in der Ladung einer Flasche zu erreichen und fand ich dabei folgendes:

- 1) Ich verband a und b (Fig. 5 Taf. V), leitete df zu Erde und c an den innern Beleg einer Flasche. Die Scheiben drehte ich nach der Richtung der Pfeile. Unter a hielt ich eine geriebene Platte Kammmasse, worauf die Maschine ihr Spiel begann. Da meine Scheiben nur 12 Zoll Durchmesser hatten, erhielt ich Funken von 1 Zoll Schlagweite. Die Elektricitäten wechselten Anfangs nicht. Wollte ich aber grössere Funken erzielen, so begann sofort der Wechsel der Elektricitäten, welcher sich durch das stofsweise Zischen und die Veränderung der Lichtflammen auf den Scheiben kund gab. Ich suchte denselben zu beseitigen und gelang es mir dadurch, dafs ich die Verbindung ab ebenfalls zur Erde ableitete. Ich glaubte nämlich den Grund des Wechsels zu finden in dem Ueberschufs von Elektricität, welcher sich allmählig in der Verbindung ab anhäufte. Ich untersuchte diese E und fand, dafs sie positiv war. Es mufs ja auch gemäfs dem Spiele zwischen a und b eine grössere Masse

+ E bei a , als - E bei b frei werden; also ein Ueberschufs + E zurückbleiben, welchen ich als den Grund des Wechsels auffafste und darum ableitete.

Doch versuchte ich auch diesen frei werdenden Ueberschufs + E zu verwerthen und dies führte mich auf folgenden Versuch.

- 2) Ich verband ab mit c , und die Verbindung abc mit dem innern Beleg der Flasche und df mit der Erde. So erhielt ich wirklich beinahe die doppelte Schlagweite in derselben Zeit, also doppelte Spannung, ohne dafs sich der Wechsel eingestellt hätte. Hieraus ergab sich der
- 3) Versuch, indem ich die Flasche vollständig isolirte, cba mit dem innern und df mit dem äufsern Beleg verband, wodurch ich Funken von 3 Zoll erhielt. Zum Versuch entfernte ich auch den Sauger (die Spitzenreihe) d ; aber sofort trat der Wechsel wieder ein.

Ich mufs hinzufügen, dafs meine ohnehin kleine Scheiben nicht mit Schellack überzogen waren, und man mufs also bei gröfseren, mit Schellack überzogenen Scheiben jedenfalls eine gröfsere Spannung erreichen können, da viele Elektricität an dem Rande der Scheiben an die Luft, resp. die umgebenden Maschinentheile und an die eiserne Befestigung der Scheiben verloren ging.¹⁾ Ich habe die unter 2) angegebene Combination noch irgendwo angeführt gefunden und das ist der Grund, weshalb ich es wage, meine Erfahrungen zu veröffentlichen. Ich würde mich glücklich schätzen, wenn ich hierdurch den Gebrauch der sinnreichen Influenzmaschine gefördert hätte.

- 1) Seit einiger Zeit bin ich im Besitze einer vom Mechanikus Borchardt verfertigten Maschine dieser Art, nach der neueren Einrichtung, die ihr Hr. Holtz gegeben hat (s. Ann. Bd. 136, S. 173). Die Scheiben dieser Maschine sind ebenfalls ungefirnist und halten 15 par. Zoll im Durchmesser. In trockner Atmosphäre und mit einer zweizölligen Kugel als negativen Elektrode liefert diese Maschine mit Hülfe der beigegebenen Flaschen aus dickem Glase Funken von 6 par. Zoll Länge. P.

XVII. *Bemerkung zur Abhandlung des Hrn. R. Most: Ein neuer Beweis des zweiten Wärmegesetzes; von Dr. Ludwig Boltzmann.*

In der erwähnten Abhandlung stellt Most das Differential der einem Körper zugeführten Wärmemenge dQ als ein Flächenelement $CEFD$ (Fig. 8 Taf. V), nämlich als Product einer Ordinate DC und eines Abscissendifferentials DF dar. Als Ordinate wählt er die jedesmalige absolute Temperatur T des Körpers; als Abscissendifferential muß er daher, damit das Flächenelement gleich der zugeführten Wärmemenge dQ werde, die GröÙe $\frac{dQ}{T}$, also als Abscisse $\int \frac{dQ}{T}$ auftragen. Daß er $\frac{dQ}{T}$ als das Volumen eines bestimmten idealen Gases definirt, welches durch die Wärmemenge dQ vom absoluten Nullpunkt bis zur Temperatur T bei constantem Volumen erwärmt werden kann, ist offenbar nicht wesentlich. Wenn der Körper einen vollständigen Kreisproceß durchmacht, so beschreibt der Endpunkt C der Ordinate im Allgemeinen irgend eine Curve CC' . Da der Körper zum Schlusse des Kreisprocesses wieder dieselbe Temperatur und dasselbe Volumen, wie zu Anfang besitzen muß, so muß die Ordinate des Endpunktes C' der Curve so groß, wie die ihres Anfangspunktes C seyn. Ob auch die Abscissen beider Punkte gleich seyn werden, hängt offenbar davon ab, ob das Differential $\frac{dQ}{T}$ der als Abscisse aufgetragenen GröÙe ein vollständiges Differential ist oder nicht. Indem Most voraussetzt, daß die Curve CC' eine in sich geschlossene ist, hat er also bereits die Annahme gemacht, daß $\frac{dQ}{T}$ ein vollständiges Differential sey. Der Beweis des zweiten Hauptsatzes aus dieser Annahme wurde ihm natürlich nicht schwer.

**XVIII. Das Turacin, ein kupferhaltiger thierischer Farbstoff;
von A. W. Church.**

Prof. d. Chemie am Roy. Agricultural College in Cirencester.

Aus vier Species des *Turaco* (*Plantain-eater*) hat der Verfasser — heisst es in den *Proceed. of the Roy. Soc. Vol. XVII, p. 436* — einen merkwürdigen rothen Farbstoff dargestellt. Derselbe findet sich in ungefähr funfzehn der primären und secundären Flügelfedern der besagten Vögel, und lässt sich durch eine verdünnte alkalische Lösung ausziehen und unverändert durch eine Säure fällen. Er unterscheidet sich von allen bis jetzt dargestellten natürlichen Farbstoffen dadurch, dass er 5,9 Kupfer enthält, welches, ohne Zerstörung des Farbstoffs selbst, entfernt werden kann. Der Verfasser schlägt für diesen Farbstoff den Namen *Turacin* vor. Das Spectrum des *Turacins* zeigt zwei schwarze Absorptions-Streifen, ähnlich denen des *Cruorins*. Das *Turacin* unterscheidet sich indess in mehreren Punkten vom *Cruorin*. Es zeigt eine grosse Beständigkeit in seiner Zusammensetzung, selbst wenn es von mehreren Gattungen und Arten der *Pisangfresser* (*Plantain-eater*) gewonnen ist, z. B. von *Musophaga violacea*, *Corythaix albo-cristata* und *porphyreolopha*.